CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS - UNIDADE ARAXÁ
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
MESTRADO PROFISSIONAL

AMANDA APARECIDA CARNEIRO

FLOTAÇÃO REATIVA COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE GANGA CARBONÁTICA PRESENTE EM MINÉRIOS FOSFÁTICOS

ARAXÁ – MINAS GERAIS
2022

AMANDA APARECIDA CARNEIRO

FLOTAÇÃO REATIVA COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE GANGA CARBONÁTICA PRESENTE EM MINÉRIOS FOSFÁTICOS

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas, Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Engenharia de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, Unidade Araxá

Orientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior – CEFET/MG

Coorientadora: Prof. Dra. Michelly dos Santos Oliveira - CEFET/MG

ARAXÁ – MINAS GERAIS
2022

Carneiro, Amanda Aparecida
C289f Flotação reativa como alternativa sustentável para remoção de ganga carbonática presente em minérios fosfáticos / Amanda Aparecida Carneiro. – 2022.
159 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior.
Coorientadora: Profa. Dra. Michelly dos Santos Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2022.
Bibliografia.

1. Tratamento de minérios – Teses. 2. Flotação reativa – Teses. 3. Fosfato – Teses. 4. Carbonato – Teses. 5. Dióxido de carbono – Teses. I. Guimarães Junior, Mario. II. Oliveira, Michelly dos Santos. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 622.7

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG

Bibliotecária: Gleisa Mara Alves CRB-1713

Aos meus pais, Eliene (*in memorian*) e Eurípedes

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por toda força concedida a mim nos momentos mais difíceis, que não permitiu que eu desviasse dos meus objetivos.

Aos meus pais, Eliene (*in memoriam*) e Eurípedes, pelo imenso carinho, por acreditarem em mim e apoiarem os meus sonhos. A minha mãe, em especial, por ter sido grande apoiadora dos meus planos e por ter sido a principal razão pela qual eu finalizasse este trabalho.

A minha irmã, Natalya, por estar sempre ao meu lado.

Ao meu namorado e grande amigo, Sérgio, pelos conselhos, companheirismo, carinho e cuidado, e, por sempre me trazer ao meu ponto de equilíbrio.

Às minhas avós, tios e primas que sempre estiveram comigo em todos os momentos, e, com quem sempre posso contar.

As minhas grandes amigas Adriele, Rafaeli e Vanessa por serem sempre minhas apoiadoras e por tornarem esse período mais leve.

Aos meus orientadores pelos ensinamentos divididos, paciência e entusiasmo para desenvolver a pesquisa.

À Thais, Camila e Angélica, por terem sido meu braço direito no desenvolvimento do trabalho no laboratório, sendo esta ajuda de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao então técnico do Laboratório de Tratamento de Minérios, João Victor Silva Alves, não somente por todo o apoio técnico para desenvolvimento do trabalho, mas pelos grandes conselhos que carrego comigo.

À mineradora Mosaic Fertilizantes, e em especial aos seus colaboradores, Lilian Lis de Andrade Cantuário Costa e Henrique Gonçalves Teixeira, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho. E por terem tão gentilmente, aceitado prontamente o convite para participar da banca de defesa da minha dissertação.

Ao Laboratório de Engenharia Química 1, do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES-ES), pela realização das análises de Difração de Raio-X, de grande relevância durante as discussões.

Aos professores Francisco de Castro Valente Neto e Natal Junio Pires, que sempre, muito gentilmente estiveram dispostos a tirar dúvidas e colaborar no desenvolvimento da pesquisa.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a finalização deste ciclo, o meu eterno agradecimento!

RESUMO

Os minerais dificilmente ocorrem de forma isolada. O minério fosfático, além de ser constituído por apatita, apresenta carbonatos, sílica, minerais portadores de ferro associados. Assim, a concentração da apatita se faz necessária. No entanto, a flotação convencional é dificultada devido às similaridades nas propriedades superficiais destes minerais. Diante desse contexto, a flotação reativa surge no início dos anos 2000 como uma técnica alternativa, a qual se baseia na capacidade dos carbonatos produzirem CO_2 em contato com um meio ácido, bem como na sua retenção quando se emprega um polímero recobridor. Diante dos resultados promissores, o trabalho investigou a flotação reativa do minério fosfático sílico-carbonatado, proveniente de Patrocínio (MG). Para isso, etapas de secagem, britagem, moagem, classificação granulométrica, separação magnética de baixo campo e deslamagem, seguida da caracterização por Fluorescência e Difração de Raio-X (FRX e DRX) e picnometria, foram realizadas. A separação em 4 faixas granulométricas -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm), -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm), -65# +200# (-0,210 mm +0,074 mm) e -200# (-0,074 mm), possibilitou priorizar o melhor resultado de flotação mediante ensaios preliminares em béquer. A partir destes ensaios investigou-se a influência da concentração e volume dos ácidos cloroacético (orgânico), sulfúrico e fosfórico (inorgânico) junto as amostras. O tempo de flotação e a forma de condicionamento também foram objetos de estudo. Para completar o processo investigativo, o surfactante lauril sulfato de sódio e o polímero termoplástico biodegradável, álcool polivinilico (PVA) foram averiguados, em diversas concentrações, visando o recobrimento da superfície dos minerais. Após definidos os parâmetros dos ensaios exploratórios, técnicas de otimização estatísticas, utilizando planejamentos fatoriais, foram utilizadas. De acordo com os resultados de FRX, todas as frações exibiram altos teores de MgO. As três primeiras faixas granulométricas apresentaram relação CaO/P_2O_5 acima de 1,6. Entretanto, análises de DRX confirmaram que somente as frações -10# +20# e -20# +65# continham carbonatos, e, por este motivo, apresentaram melhores respostas quando da utilização do álcool poliviníl ico e do ácido sulfúrico nas concentrações de 1% (m/v) e 3% (v/v), respectivamente. O aumento da concentração de ácido para 10% favoreceu a flotação, principalmente quando se trabalhou com o ácido fosfórico e sulfúrico. Entretanto, o ácido cloroacético não foi adequado para a flotação das partículas, mesmo em altas concentrações (10% m/v). O lauril sulfato de sódio também não se mostrou uma alternativa ao PVA, pois não promoveu a flotação das partículas em nenhuma das concentrações utilizadas 1 e 3% (m/v). O método de condicionamento do PVA empregando borrifador favoreceu a flotação reativa. O tempo determinado como ideal para flotação ficou entre 4 e 6 horas. Nos ensaios de planejamento fatorial o ácido fosfórico favoreceu a redução da relação CaO/P_2O_5 e a elevação do teor de P_2O_5. Embora tenha-se conseguido atingir, em alguns testes, o parâmetro industrial para a relação CaO/P_2O_5, (inferiores a 1,6), não foi possível atingir teores inferiores a 1% para o MgO. Desta forma, para minimização da relação CaO/P_2O_5, deve-se trabalhar com 12% (v/v) de H_3PO_4 e 3% (m/v) de PVA. Os resultados se mostraram promissores, entretanto, a necessidade de novos estudos na busca por alternativas ainda mais sustentáveis, se faz extremamente necessário nos dias atuais.

Palavras- Chave: Flotação Reativa, Fosfato, Carbonato, Dióxido de carbono.

ABSTRACT

Minerals rarely occur in isolation. In addition to being made up of apatite, phosphate ore may have carbonates, silicates, and iron minerals associated. Thus, the concentration of apatite is necessary. However, conventional flotation of these minerals is challenging due to similarities in the surface properties of these minerals. In this context, reactive flotation emerged in the early 2000s as an alternative technique, which is based on the ability of carbonates to produce CO_2 in contact with an acidic medium and on its retention when a coating polymer is used. Because of its promising results, the work investigated the reactive flotation of silica-carbonated phosphate ore from Patrocínio (MG). For this, steps of drying, crushing, grinding, granulometric classification, low-field magnetic separation, and desliming, followed by characterization by Fluorescence and X-Ray Diffraction (FRX and XRD), and pycnometrics, were carried out. The separation into 4 granulometric ranges -10# +20# (-1.70 mm +0.84 mm), -20# +65# (-0.84 mm +0.210 mm), -65# +200# (- 0.210 mm +0.074 mm) and -200# (-0.074 mm) made it possible to prioritize the best flotation result, through preliminary tests in beaker. From these tests, the study investigated the influence of the concentration and volume of chloroacetic (organic), sulfuric, and phosphoric (inorganic) acids. It also studied the flotation time and the sample conditioning method. To complete the investigative process, the surfactant sodium lauryl sulfate and the biodegradable thermoplastic polymer, polyvinyl alcohol (PVA), were investigated in various concentrations, aiming the cover the surface of the minerals. After defining the parameters in the exploratory tests, statistical optimization techniques using factorial designs were used. According to XRF results, all fractions exhibited high levels of MgO. The first three granulometric ranges showed a CaO/P_2O_5 ratio above 1.6. However, XRD analyses confirmed that only granulometric fractions -10# +20# and -20# +65# contained carbonates, so for this reason, they showed better responses when it was used polyvinyl alcohol and sulfuric acid at concentrations of 1% (m/v) and 3% (v/v), respectively. Increasing the acid concentration to 10% favored flotation, especially when working with phosphoric and sulfuric acid. However, chloroacetic acid wasn't adequate for the flotation of the particles, even at higher concentrations (10% m/v). Sodium lauryl sulfate also did not prove to be an alternative to PVA since it did not promote the flotation of the particles in any of the concentrations used 1 and 3% (m/v). The PVA conditioning method using a spray bottle favored reactive flotation. The time determined as ideal for flotation was between 4 and 6 hours. In the tests according to factorial design, phosphoric acid promoted the CaO/P_2O_5 ratio reduction and the P_2O_5 content increase. Although it was possible to reach, in some tests, the industrial parameter for the CaO/P_2O_5 ratio (less than 1.6), they didn't achieve levels below 1% for MgO. Thus, to minimize the CaO/P_2O_5 ratio, work with 12% (v/v) H_3PO_4 and 3% (m/v) PVA. The results were promising, although the need for further studies to seek more sustainable alternatives is still very needed nowadays.

Key words: Reactive Flotation, Phosphate, Carbonate, Carbon Dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Apatita....8
Figura 2 - Sistema de flotação....10
Figura 3 - Flotação empregando bolhas oleosas reativas....21
Figura 4 - Interação de carbonatos com o meio ácido (a) sem a recobrimento de um surfactante ou polímero; (b) após recobrimento....23
Figura 5 - Gráfico de Cubo (a) Teor de MgO no concentrado; (b) Recuperação de MgO na fração flotada....28
Figura 6 - Tempo necessário para flotar partículas de diferentes frações granulométricas (a) Faixa de -1 a + 9 mm; (b) Faixa de 0,20 – 0,32 mm a 2-5 mm..28
Figura 7 - Máquina de flotação empregada nos testes de flotação reativa 30
Figura 8 - Representação do processo de flotação reativa empregando calha 30
Figura 9 - Matriz de Planejamento 2^3 (a) sem pontos centrais; (b) com dois pontos centrais....33
Figura 10 - Fluxograma das etapas de preparação da amostra....36
Figura 11 - Fluxograma da etapa de flotação....37
Figura 12 - Britagem (a) APA do britador; (b) Minério antes da britagem; (c) Minério britado 38
Figura 13 - Homogeneização e Quarteamento (a) Pilha cônica; (b) Pilha alongada de 4 m; (c) Pilha alongada de 1 m....39
Figura 14 - Moagem (a) Moinho; (b) Carga moedora; (c) Minério +10#; (d) Minério -10# 40
Figura 15 - Frações granulométricas (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#....41
Figura 16 - Separação Magnética (a) Produtos; (b) Rejeito Magnético (Partículas de magnetita mista)....42
Figura 17 - Balanço de massa....43
Figura 18 - Curva granulométrica da amostra britada 57
Figura 19 - Análise granuloquímica da amostra britada de minério fosfático (a) Teores de P_2O_5 e MgO; (b) Relação CaO/P_2O_5 60
Figura 20 - Distribuição de teores da amostra britada de minério fosfático por faixa granulométrica em micrometros....61
Figura 21 - Difratograma da fração -10# +20# 64
Figura 22 - Difratograma da fração -20# +65# 64
Figura 23 - Difratograma da fração -65# +200# 65
Figura 24 - Difratograma da fração -200# 65
Figura 25 - Apatitas presentes na faixa -1,70 mm +0,84 mm (a) Apatita cristalina; (b) Apatitas recobertas por óxidos e hidróxidos de ferro, e agregado de apatitas....66
Figura 26 - Calcita presente na faixa -1,70 mm +0,84 mm (a) Calcita antes da reação com ácido clorídrico; (b) Reação entre calcita e ácido clorídrico....67
Figura 27 - Evolução da flotação reativa para a faixa -10# +20# (a) Após 0 hora; (b) Após 12 horas sem agitação; (c) Após 12 horas com agitação; (d) Após 6 dias sem agitação; (e) Dissolução dos carbonatos após 6 dias 71

Figura 28 - Evolução da flotação reativa para a faixa -20# +65# (a) Após 0 horas; (b) Após alguns minutos; (c) Após 12 horas sem agitação; (d) Após 12 horas com agitação; (e) Após 6 dias sem agitação; (f) Após 6 dias com agitação 72
Figura 29 - Evolução da flotação reativa para a faixa -65# +200# (a) Após 0 hora; (b) Após 12 horas sem agitação; (c) Após 12 horas com agitação; (d) Após 6 dias 74
Figura 30 – Evolução da flotação reativa para a faixa -200# (a) Após 0 hora; (b) Após 12 horas; (c) Após 6 dias 75
Figura 31 - Evolução da flotação reativa para a faixa -10# +20# para 100 ml de H_2SO_4 3% (v/v) e PVA 1% (m/v) (a) Após 48 h; (b) Após 96 h; (c) Após 5 dias.....78
Figura 32 - Evolução da flotação reativa para a faixa -10# +20# para 100 ml de H_2SO_4 3% (v/v) e PVA 3% (m/v) (a) Após 48 h; (b) Após 5 dias.....78
Figura 33 - Evolução da flotação reativa para a faixa -20# +65# para 100 ml de H_2SO4 3% (v/v) e PVA 1% (m/v) (a) Após 48 h sem agitação; (b) Após 48 h com agitação; (c) Após 5 dias.....78
Figura 34 - Evolução da flotação reativa para a faixa -20# +65# para 100 ml de H_2SO_4 3%(v/v) e PVA 3% (m/v) (a) Após 48 h sem agitação; (b) Após 48 horas com agitação; (c) Após 5 dias.....78
Figura 35 - Frações granulométricas avaliadas com PVA antes da secagem (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#.....79
Figura 36 - 4 frações com PVA após secagem (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#.....80
Figura 37 - Flotação reativa após 24 horas com prévia secagem do PVA (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#.....81
Figura 38 - Flotação reativa com lauril 3% (m/v) após 24 horas 82
Figura 39 - Evolução da flotação com ácido cloroacético (a) -20# +65# 0 hora; (b) -20# +65# após 72 horas sem agitação; (c) -20# +65# após 72 horas com agitação 83
Figura 40 - Evolução da flotação com ácido cloroacético (a) -10# +20# após 72 horas sem agitação; (b) -10# +20# após 72 horas com agitação.....83
Figura 41- Avaliação das concentrações de ácido sulfúrico para a faixa -10# +20# (a) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 0 h; (b) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 0 h; (c) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h sem agitação; (d) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h com agitação; (e) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h sem agitação; (f) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h com agitação; (g) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 24 h sem agitação; (h) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 24 h sem agitação; (i) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 24 h com agitação.....85
Figura 42 - Avaliação das concentrações de 5 e 10% (m/v) de ácido cloroacético para a faixa -10# +20# (a) 5% (m/v) ácido cloroacético após 0 h; (b) 10% (m/v) ácido cloroacético após 0 h; (c) 10% (m/v) ácido cloroacético após 0 h com 0,5 cm de óleo vegetal; (d) 5% (m/v) ácido cloro cloroacético após 18 h sem agitação; (e) 5% (m/v) ácido cloroacético após 18 h com agitação; (f) 10% (m/v) ácido cloroacético após 18 h sem agitação; (g) 10% (m/v) ácido cloroacético após 18 h com agitação.....86
Figura 43 - Avaliação das concentrações de 5 e 10% (v/v) de ácido sulfúrico para a faixa -20# +65# (a) 5% (v/v) H_2SO_4 após 12 h sem agitação; (b) 5% (v/v) H_2SO_4 após 12 h com agitação; (c) 10% (v/v) H_2SO_4 após 12 h sem agitação; (d) 10% (v/v) H_2SO_4 após 12 h com agitação.....87
Figura 44 - Avaliação das concentrações de 5 e 10% (m/v) de ácido cloroacético para a faixa -20# +65# (a) 5% (m/v) ácido cloroacético após 12 h sem agitação; (b) 5% (m/v) ácido cloroacético após 12 h com agitação; (c) 10% (m/v) ácido

cloroacético após 12 h sem agitação; (d) 10% (m/v) ácido cloroacético após 12 h com agitação. 88
Figura 45 - Flotação reativa da faixa -65# +200# com 10% (v/v) de H_2SO_4 após 12 horas (a) Antes da agitação (b) Após agitação 89
Figura 46 - Flotação ao longo de 6 horas empregando 200 ml de H_2SO_4 10% (v/v) e 1% (m/v) de PVA (a) Após 0 h; (b) Após 2 h; (c) Após 4 h; (d) Após 6 h 94
Figura 47 - Perda Mássica Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais....107
Figura 48 - Teor de P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais....109
Figura 49 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal....112
Figura 50 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Efeitos Principais; (b) Gráfico de Interação 113
Figura 51 - Teor de CaO/ P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal 115
Figura 52 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Efeitos Principais; (b) Gráfico de Interação 116
Figura 53 - Gráfico de otimização de resposta para o Planejamento Fatorial 2^4....118
Figura 54 - Perda Mássica Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais....121
Figura 55 - Teor de P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal....123
Figura 56 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais....125
Figura 57 - Relação CaO/ P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais 127
Figura 58 - Otimização de resposta Planejamento Fatorial 2^3 (a) Otimização de CaO/ P_2O_5 e MgO (b) Otimização de CaO/ P_2O_5 129

LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELAS

Tabela 1 - Agentes ativos de superfície avaliados na flotação reativa 25
Tabela 2 - Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial 27
Tabela 3 - Moagem do minério.....40
Tabela 4 - Massa de sólidos e PVA para avaliação das faixas granulométricas.....47
Tabela 5 - Teste com 3% (v/v) H_2SO_4 e 1% (m/v) PVA.....47
Tabela 6 - Teste com 3% (v/v) H_2SO_4 e 3% (m/v) PVA.....47
Tabela 7 - Massas para os testes de avaliação do ácido cloroacético.....49
Tabela 8 - Resultados encontrados para as massas de minério e PVA em função das concentrações de 5 e 10% (v/v) de ácidos sulfúrico e cloroacético.....49
Tabela 9 - Resumo dos ensaios preliminares 51
Tabela 10 - Planejamento Fatorial 2^4 53
Tabela 11 - Segundo Planejamento Fatorial 54
Tabela 12 - Análise química da amostra global de minério fosfático.....56
Tabela 13 - Análise granuloquímica da amostra britada de minério fosfático 59
Tabela 14 - Análise Química via FRX da alimentação dos testes de flotação 62
Tabela 15 - Picnometria das amostras.....68
Tabela 16 - Análise química da amostra de fosfático dolomítico proveniente da Flórida (EUA).....76
Tabela 17- Resultados médios do Planejamento Fatorial 2^4.....105
Tabela 18 - Resultados dos testes do Planejamento Fatorial 2^3 120

QUADROS

Quadro 1 - Avaliação do método de condicionamento.....90
Quadro 2 - Evolução dos ensaios com H_3PO_4 e H_3PO_4/H_2SO_4.....95
Quadro 3 - Evolução dos testes com PVA 0,5% (m/v) 100
Quadro 4 - Flotados dos testes do Planejamento Fatorial 2^4 103
Quadro 5 - Flotados dos testes Planejamento Fatorial 2^3 119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA	Abertura na posição aberta
PVA	Alcool Polivinilico
A.C.S	American Chemical Society
BA	Bahia
CE	Ceará
cm	Centimetro
cm^3	Centímetros cúbicos
Conc.	Concentração
CDI	Corynebacterium- diphtheriae-intermedius
ds	Densidade do sólido
DRX	Difração de Raio-X
SDSO3 ou SDS	Dodecil sulfonato de sódio
et al.	E outros
EUA	Estados Unidos
FIPR	Florida Institute of Phosphate Research
FRX	Fluorescência de Raio-X
GO	Goiás
g	Gramas
h	Hora
Kg	Kilogramas
L	Litro
A2	Massa do picnômetro mais minério
A4	Massa do picnômetro preenchido com água
A3	Massa do picnômetro preenchido com água e minério
A1	Massa do picnômetro vazio
m/s	Massa/volume
m	Metro
Mt	Milhões de toneladas
mg	Miligramas
ml	Mililitros
mm	Milímetro
MG	Minas Gerais
min	Minuto
M	Molar
PA	Pará
P.A.	Para análise
P.S.	Para síntese
PA	Pseudomonas Aeruginosa
rpm	Rotações por minuto
ROM	Run of Mine
SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
ton	Toneladas
UBS	Umidade base seca
v/v	Volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo teta
º	Graus
°C	Graus Celsius
+	Mais
-	Menos
<	Menor
#	Mesh
α	Nível de significância
“	Polegadas
%	Porcentagem
pH	Potencial hidrogeniônico
XX	Século 20

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Tema 1
1.2 Problematização 2
1.3 Justificativa 4
1.4 Hipótese 6
1.5 Objetivos 7
1.5.1 Objetivo Geral 7
1.5.2 Objetivos Específicos 7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8
2.1 Apatita e Depósitos Fosfáticos 8
2.2 Concentração de minérios 9
2.2.1 Flotação 9
2.3 Flotação de fosfato 11
2.3.1 Histórico da flotação convencional de minérios fosfáticos carbonatados 12
2.3.2 Novas Técnicas de Flotação 18
2.4 Flotação reativa 22
2.4.1 Reagentes 24
2.4.2 Granulometria 28
2.4.3 Equipamentos 30
2.5 Planejamento de experimentos 32
3 METODOLOGIA 35
3.1 Materiais 35
3.2 Procedimentos Metodológicos 35
3.2.1 Preparação das amostras 38
3.2.2 Balanço de Massa 42
3.2.3 Caracterização das amostras 44
3.2.3.1 Análise Granulométrica e Química 44
3.2.3.2 Análise Mineralógica 45
3.2.3.3 Picnometria 45
3.2.4 Ensaios de Flotação Reativa 46
3.2.4.1 Ensaios preliminares de flotação 46
3.2.4.2 Ensaios de flotação - Planejamento Fatorial 53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 55

4.1 Secagem 55
4.2 Análise Química e Granuloquímica do *Run of Mine* (ROM) 55
4.3 Análise química e mineralógica da alimentação da flotação 62
4.4 Determinação da densidade (Ensaios de Picnometria) 68
4.5 Ensaios preliminares de flotação 69
4.5.1 Avaliação das faixas granulométricas 69
4.5.2 Avaliação das concentrações de PVA (1 e 3% m/v) e 100 ml de H_2SO_4 77
4.5.3 Secagem PVA 1% (m/v) 79
4.5.4 Avaliação do lauril sulfato de sódio 82
4.5.5 Avaliação do ácido cloroacético 82
4.5.6 Avaliação do método de condicionamento 89
4.5.7 Avaliação de H_3PO_4 e H_3PO_4/H_2SO_4 94
4.5.8 Avaliação da concentração de 0,5% de PVA 99
4.5.9 Ensaios de flotação – Planejamento Fatorial 2^4 102
4.5.10 Ensaios de flotação – Planejamento Fatorial 2^3 118
5 CONCLUSÃO 131
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 133
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 134

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão expostos os tópicos essenciais para a compreensão da proposta do presente trabalho.

1.1 Tema

Na natureza, dificilmente os minerais ocorrem de forma isolada. O minério fosfático, por exemplo, além de ser constituído por apatita (mineral-minério de fósforo), possui diversos minerais de ganga associados. Por este motivo, a concentração da apatita se faz necessária.

Distintas técnicas têm sido propostas e descritas na literatura para concentrar apatita presente em minérios fosfáticos ricos em ganga carbonatada, como a flotação, separação em meio denso, separação magnética, separação gravítica, separação eletrostática, calcinação e lixiviação. Entretanto, com exceção da flotação, estas técnicas apresentam baixa eficiência e alto custo. Deste modo, a flotação é a técnica considerada mais promissora para concentração de minério fosfático associado à ganga carbonática (NUNES; PERES, 2011; RUAN *et al*. 2019).

Segundo Miller *et al*. (2002) a flotação direta de fosfato empregando ácidos graxos como coletores, ocorre desde 1928, enquanto os trabalhos de flotação reversa datam da década de 60, bem como a combinação destes tipos de flotação, através da chamada flotação dupla. Anos depois, surgiu a técnica de flotação empregando CO_2.

Nos anos 2000 diversas técnicas de flotação inovadoras emergiram, como a bioflotação e flotação com bolhas oleosas reativas. Porém, embora estas técnicas tenham sido criadas visando uma remoção da ganga carbonática de forma mais eficiente, o seu bom desempenho não é regra geral para todos os tipos de minério e cada uma apresenta peculiaridades positivas e negativas quanto a desempenho técnico, econômico e ambiental.

Assim surgiu no início dos anos 2000, nos Estados Unidos, uma técnica denominada flotação reativa, como alternativa para remoção de dolomita (carbonato de cálcio e magnésio) presente em minério fosfático.

1.2 Problematização

No estado de Minas Gerais estão presentes diversos depósitos fosfáticos ricos em ganga carbonatada, com teor destes contaminantes considerado elevado por muitos estudiosos do assunto. O que torna sua concentração complexa.

O desempenho insatisfatório da concentração de minério fosfático rico em ganga carbonatada está relacionado à sua própria composição. Constituído por uma vasta assembleia mineralógica, este minério possui apatita com diversos minerais de ganga associados, como a calcita e a dolomita, pertencentes à classe dos carbonatos. Por apresentarem similaridades, como a presença de cálcio em suas estruturas cristalinas e serem levemente solúveis, estes três minerais promovem uma redução na seletividade do processo de concentração via flotação. Somada a estes fatores, a alta atividade superficial dos coletores geralmente empregados, também pode causar prejuízos ao processo de concentração (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976; KAHN *et al*. 2010).

Guimarães *et al*. (2004) e Oliveira (2007) mostraram em seus trabalhos que o emprego de um ácido graxo utilizado como coletor na flotação direta de apatita pelas usinas de beneficiamento de minérios, promoveu baixa seletividade na flotação de fosfato associado à ganga carbonatada. Diante disso, a flotação reversa de apatita, ou seja, a flotação de ganga, surge como uma alternativa para concentrar este tipo de minério.

A flotação reversa, quando realizada em conjunto com a flotação direta, tem mostrado resultados satisfatórios na concentração de minérios fosfáticos constituídos por ganga carbonática (ALBUQUERQUE *et al*. 2011; AMIRECH *et al*. 2018; PAIVA *et al*. 2011; RUAN *et al*. 2017). Entretanto, o emprego intensivo de ácidos inorgânicos fortes, como os ácidos sulfúrico e fosfórico, nesta técnica, promove o acúmulo de íons Ca^{2+} e PO_4^{2-} na água do processo. Consequentemente, a recirculação dessa água na usina, provoca a redução da seletividade da flotação, bem como danos ambientais, quando descartada em mananciais (FREITAS *et al*. 2017).

Assim, frente às desvantagens do emprego de ácidos inorgânicos, diversos estudos têm sido conduzidos visando a aplicação de CO_2 na flotação. Esta técnica foi patenteada por Rezende *et al.* (2010) e Rezende *et al.* (2013), que estabeleceram uma rota para concentrar o minério fosfático sílico-

carbonatado presente no Município de Catalão, no Estado de Goiás. Takata e Shimabukuro (2013), também desenvolveram e patentearam uma rota empregando CO_2 para concentrar o minério fosfático sílico-carbonatado, proveniente do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro.

Paralelamente aos desafios enfrentados pela indústria produtora de fosfato no Brasil, a indústria mineral da Flórida (Estados Unidos) tem enfrentado problemas para concentrar o minério fosfático rico em carbonatos. Com a exaustão do minério de fácil processamento, as indústrias têm sido forçadas a direcionar sua atenção para o minério fosfático de baixo teor e rico em dolomita (ZHENGXING *et al*. 1999). Entretanto, o seu beneficiamento eleva o conteúdo de MgO no concentrado fosfático, e reduz a recuperação metalúrgica. Diante disso, El-Midany (2004) propôs uma nova técnica de flotação, denominada flotação reativa, que visa a flotação seletiva da dolomita.

A flotação reativa se baseia na capacidade dos carbonatos gerarem CO_2 em meio ácido. Ao empregar um reagente capaz de recobrir o mineral e aprisionar o dióxido de carbono gerado, como o PVA (álcool polivinílico), a dolomita se torna mais leve que a solução, sendo então flotada. Ao mesmo tempo que, em escala laboratorial, este procedimento reduziu o teor de MgO (proveniente da dolomita) em aproximadamente 70%, em escala piloto, a redução foi de cerca de 80%, após um único estágio de flotação reativa, obtendo-se concentrados com valores inferiores a 1% de MgO, atendendo a especificidade da indústria de fertilizantes, que estabelece que o teor de MgO deve ser menor que 1% (EL-MIDANY, 2004; OLIVEIRA, 2007).

Embora a apatita e os carbonatos apresentem diversas similaridades, existe uma propriedade diferenciadora entre eles, que é a capacidade dos carbonatos reagirem com ácidos e produzirem dióxido de carbono. Capacidade na qual a flotação reativa se apoia. Perante os resultados obtidos ao empregar o minério fosfático presente na Flórida, acredita-se que a mesma possa vir a produzir bons resultados ao empregar os minérios fosfáticos ricos em carbonatos presentes no Brasil, visto que ainda não existe indicação que alguma técnica foi capaz de produzir resultados satisfatórios em escala industrial, e nos âmbitos ambientais e econômicos.

Entretanto, apesar da técnica de flotação reativa ter apresentado resultados promissores em escala laboratorial e piloto, ainda é escasso o número

de estudos desenvolvidos nesta área. Além de carecer de estudos com outros minérios fosfáticos, a mesma carece de melhorias, como a substituição do ácido inorgânico (ácido sulfúrico) por uma alternativa ambientalmente correta, bem como estudos que visem a substituição do PVA, reagente de valor expressivo no mercado, por reagentes menos onerosos. De modo que a flotação reativa, que tem mostrado viabilidade técnica, também apresente viabilidade econômica e ambiental, pilares da indústria mineral.

Portanto, este trabalho visa avaliar o processo de flotação reativa como alternativa para remoção da ganga carbonática presente em minérios fosfáticos, por meio de reagentes sustentáveis e condições operacionais controladas em etapa *rougher*.

1.3 Justificativa

De acordo com a Organização das Nações Unidas (United Nations) (2019), a população mundial atingiu 7,7 bilhões de pessoas em meados de 2019, com previsão de aumento para 8,5 bilhões em 2030 e 9,7 bilhões em 2050, o que exigirá maior oferta de alimentos, bem como a expansão das cidades nas próximas décadas, devido à concentração populacional. Esta projeção, se vier a ser confirmada, poderá reduzir drasticamente as áreas disponíveis para plantio nas próximas décadas, comprometendo as necessidades básicas dos seres vivos. Diante deste contexto, é necessário que se busque alternativas mais sustentáveis para aumentar a produção de fertilizantes para atender a demanda da população por alimentos (SAATH; FACHINELLO, 2018).

A matéria-prima para fabricação de fertilizantes é composta por concentrados fosfáticos ricos em apatita (mineral portador de fósforo) que apresentam extrema importância, já que não existem elementos substitutos para o fósforo na agricultura. Embora não haja uma iminente escassez de rocha fosfática, diante do cenário de redução das reservas lavráveis de alto teor de apatita, para que se consiga atender a demanda por fertilizantes, formas de se concentrar o minério presente em jazidas com baixo teor e complexidade mineralógica devem ser estudadas (SOUZA; FONSECA, 2009; TOAMA, 2017; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

No estado de Minas Gerais existem importantes depósitos que apresentam minério fosfático sílico-carbonatado em sua composição. Portanto,

a descoberta de uma rota de beneficiamento para este tipo minério, acarretaria um aumento considerável da vida útil das minas. Ademais, o investimento traria grandes benefícios para a empresa responsável pela sua extração, uma vez que maximizaria o aproveitamento econômico do depósito. Além de sustentabilidade ambiental e benefícios à comunidade.

Através do melhor aproveitamento dos minérios ricos em carbonatos, além dos benefícios econômicos, também seriam obtidos benefícios ambientais. Produzindo-se concentrados mais ricos em apatita e com maiores recuperações, o volume de rejeito enviado às barragens seria consideravelmente reduzido. Além disso, o processo evitaria que este minério fosse estocado em pilhas na forma de estéril, que acaba acarretando gastos para as empresas, sem retorno financeiro.

Além das justificativas econômicas e ambientais supracitadas, também vale destacar a justificativa técnica da pesquisa. Os métodos avaliados até o momento, seja flotação direta ou reversa, ainda não conseguiram concentrar minérios fosfáticos ricos em carbonatos, em escala industrial, de forma que atenda as especificações das indústrias de fertilizantes. Uma possível razão para isto, pode ser a presença da dolomita. Segundo Langsch *et al.* (2007), a grande vilã dos processos de concentração de minério fosfático rico em ganga carbonatada é a dolomita. Em comparação com a calcita, a dolomita apresenta maior dificuldade de depressão, ou seja, é mais difícil impedir a sua flotação. Nesta perspectiva, o trabalho de Ayman A. El-Midany, sob a orientação do professor Hassan El-Shall, para o caso do minério da Flórida, busca exatamente a remoção seletiva dos carbonatos com a retirada da dolomita.

A técnica de flotação reativa apresenta diversas vantagens, como a utilização de polímeros (álcool Polivinílico - PVA) como reagente recobridor da dolomita. Este polímero sintético, hidrofílico, atóxico, biodegradável e solúvel em água, reduz a dissolução da dolomita, e, consequentemente, a quantidade de íons Mg dissolvidos na solução ácida, os quais são extremamente prejudiciais à flotação. Embora também haja uma interação do polímero com a apatita, somente os carbonatos têm a capacidade de produzir CO_2, garantindo-se assim, a seletividade da operação (EL-MIDANY, 2004).

El-Shall *et al.* (2006) afirmou em seu trabalho que durante a flotação reativa é perfeitamente plausível a utilização de solução de ácido sulfúrico,

mesmo estando a suspensão saturada com íons cálcio, sem causar efeitos prejudiciais ao processo. Isso permite a sua reutilização nas operações de flotação, trazendo assim benefícios econômicos e ambientais, através da redução de custos com aquisição de novos insumos e descarte dos reagentes.

Dessa maneira, diante do que foi exposto, nota-se que a técnica de flotação reativa está em conformidade com o que busca a indústria produtora de concentrado fosfático, que são processos mais eficientes, capazes de obter produtos com baixos teores de impurezas, ao mesmo tempo que garanta viabilidade econômica, com menores custos operacionais e que sejam mais sustentáveis (EL-SHALL *et al.* 2004).

Entretanto, ainda que a utilização de ácidos inorgânicos no processo de flotação, como o ácido fosfórico e sulfúrico, seja uma prática comum, Takata e Shimabukuru (2013), citam que, o ácido fosfórico, quando empregado na flotação reversa de fosfato, pode acarretar problemas ambientais, como a eutrofização da água, uma vez que apresenta fósforo em sua estrutura. Caso estejam presentes em efluentes, é necessário investir em estações de tratamento visando adequá-los conforme à legislação ambiental vigente.

Neste sentido é de suma importância que novas pesquisas investiguem a utilização de ácidos que substituam, com a mesma eficiência, os ácidos inorgânicos empregados pela indústria mineradora, com vistas aos ácidos orgânicos, que são atóxicos e também degradáveis biologicamente (VEEKEN; HAMELERS, 1999). Este apelo ambiental é extremante importante e necessário nos dias atuais, onde a palavra de ordem é sustentabilidade.

Deste modo, frente aos resultados insatisfatórios obtidos pelas técnicas de flotação tradicionais, frente a concentração de minérios fosfáticos ricos em carbonatos, e, diante dos resultados promissores atingidos pela técnica de flotação reativa, este trabalho tem por principal objetivo uma alternativa sustentável e inédita para concentração de minério fosfático carbonatado, através da remoção de ganga carbonática, empregando a técnica de flotação reativa, com ácido orgânico e polímero termoplástico biodegradável.

1.4 Hipótese

Diante do cenário declarado, a presente pesquisa busca responder a seguinte pergunta norteadora, “É possível obter um concentrado com baixo teor

de impurezas utilizando o processo alternativo de flotação reativa, empregando o minério fosfático carbonatado?”. Como hipóteses, espera-se, através da utilização de reagentes sustentáveis e condições operacionais controladas, (a) obter um concentrado com baixo teor de MgO e baixa relação CaO/P_2O_5, (b) aumentar o teor de P_2O_5 do concentrado, (c) substituir o uso do ácido sulfúrico pelo cloroacético, objetivando o apelo sustentável e (d) substituir ou reduzir o consumo de PVA.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de flotação reativa como alternativa para remoção da ganga carbonática em minérios fosfáticos carbonatados por meio de reagentes sustentáveis e condições controladas.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Preparar amostras de minério fosfático utilizando os processos de secagem, britagem, moagem, peneiramento, deslamagem, separação magnética, homogeneização e quarteamento;
- Caracterizar as amostras por meio de picnometria, análise química e granuloquímica (Fluorescência de Raio-X) e Difração de Raio-X;
- Promover ensaios de flotação reativa preliminares para determinação de condições operacionais em béquer;
- Analisar as variáveis envolvidas no processo utilizando a Técnica de Planejamento Fatorial em béquer.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são descritos os principais conceitos utilizados durante a produção do trabalho, bem como diversos trabalhos relevantes versando sobre assuntos semelhantes, objetivando o entendimento da presente pesquisa. Também são apresentadas informações a respeito das características dos minerais utilizados, bem como dos depósitos fosfáticos e complexos alcalinos carbonatíticos.

2.1 Apatita e Depósitos Fosfáticos

O elemento fósforo, representado pelo símbolo químico “P”, e pertencente ao grupo V da Tabela Periódica, é extremamente ativo, fato esse que o impede de ser encontrado na forma livre na natureza. Apresenta-se distribuído na litosfera na forma de compostos, principalmente dos sais chamados fosfatos, sendo a apatita (Figura 1), um exemplo de grupo de minerais pertencente à esta classe. Sua fórmula química geral é $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$, sendo suas variedades mais comuns, a fluorapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$], cloroapatita [$Ca_5(PO_4)_3Cl$] e hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$]. Outras variedades que também podem ser encontradas são denominadas francolita e colofanita (colofana) (AMARAL, 1997; DEER *et al*. 2013).

Figura 1- Apatita

Fonte: Universidade Federal do Ceará (2016)

Os depósitos fosfáticos possuem origens distintas podendo se apresentar na forma *ígnea*, quando formados pelo resfriamento de magmas; *sedimentar*, originados pela ação da erosão sobre as rochas, transporte e sedimentação de seus fragmentos; e *biogenética*, produzidos através de dejetos de aves (ANASTASSAKIS, 2013; CARNEIRO *et al*. 2009). Entretanto, apenas os dois primeiros têm maior importância econômica. Enquanto os depósitos de origem

sedimentar são responsáveis por suprir cerca de 75% da oferta de fosfato mundial, os depósitos de origem ígnea suprem cerca de 23%. No Brasil, 80% das jazidas são de origem ígnea, com a presença de rocha carbonatítica e minerais micáceos. São os chamados complexos alcalino-carbonatíticos (AMARAL, 1997; ANASTASSAKIS, 2013; SOUZA; FONSECA, 2009).

2.2 Concentração de minérios

Para realizar a separação do mineral de interesse (mineral-minério) dos demais minerais (ganga), segundo Chaves (2002) e Luz e Lins (2010), é necessário que três condições sejam satisfeitas: liberação dos minerais, diferenciação entre os minerais e separabilidade dinâmica (relacionada à capacidade do equipamento em conferir diferentes trajetórias para o mineral-minério e a ganga).

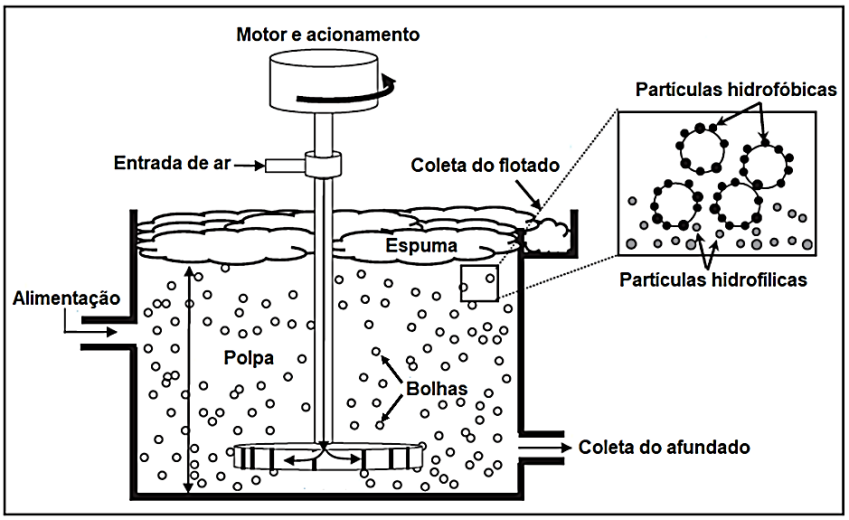
Assim, de acordo com o que foi exposto no item 1.1, a flotação tem se mostrado uma técnica bastante promissora para concentração de minérios fosfáticos. Atualmente, mais da metade do fosfato comercializado no mundo é concentrado utilizando essa técnica como método de concentração, podendo ser realizada em conjunto com a separação magnética, caso o minério se mostre rico em minerais ferromagnéticos (fortemente atraídos por um campo magnético) e paramagnéticos (fracamente atraídos por um campo magnético) (SAMPAIO *et al*. 2010; SIS; CHANDER, 2003).

2.2.1 Flotação

Empregada desde o início do século XX, a flotação é uma técnica que utiliza a hidrofobicidade e a hidrofilicidade da superfície dos minerais como propriedade diferenciadora. Partículas hidrofóbicas apresentam superfície apolar e por isso não têm afinidade pela água (polar), enquanto partículas hidrofílicas exibem uma superfície polar e, consequentemente, apresentam afinidade pela água. Desta forma, em um sistema de flotação, a suspensão é composta por partículas minerais e água, denominada de polpa e bolhas de gás (apolares), que percolam em sentido ascendente. As partículas hidrofóbicas chocam-se com as bolhas se aderindo a elas. Posteriormente estas partículas são arrastadas constituindo o material flotado, enquanto as partículas hidrofílicas, com maior afinidade pela fase líquida, permanecem em suspensão,

sendo removidas no afundado (não flotado). A Figura 2 mostra a técnica de flotação. O produto constituído pelo mineral de interesse é denominado concentrado, enquanto aquele rico em ganga é conhecido como rejeito (VARELA; BRUM, 2007; KOMAR KAWATRA; CARLSON, 2014).

Figura 2 - Sistema de flotação



Fonte: Adaptado de Komar Kawatra e Carlson (2014, tradução nossa)

Dificilmente o teor e recuperação ideais são atingidos após um único estágio de flotação. Sendo assim, após a primeira etapa de flotação, chamada *rougher*, onde obtém-se um concentrado com baixo teor e um rejeito com teor ainda significativo, é comum que sejam realizadas etapas de flotação posteriores. Enquanto o rejeito é enviado à etapa conhecida como *scavenger*, o concentrado alimenta a etapa *cleaner*. Esta etapa é responsável pela purificação do minério (elevando seu teor) formando assim o concentrado final, conforme especificações técnicas da indústria. Já a etapa *scavenger* é responsável por recuperar o mineral-minério que ainda estava presente no rejeito da etapa *rougher* (CHAVES, 2006).

Embora a flotação utilize a hidrofobicidade como propriedade diferenciadora para separar o mineral-minério e a ganga, na natureza, poucos minerais são naturalmente hidrofóbicos. Desta forma, para que esta operação seja viabilizada e a seletividade seja alcançada, é necessário a inserção de um reagente na suspensão conhecido como coletor, bem como outros reagentes classificados como espumantes e modificadores/reguladores (OLIVEIRA, 2004).

Os coletores atuam na interface sólido-líquido e são responsáveis por hidrofobizar a superfície do mineral que se deseja flotar. Constituídos por um grupo polar e uma cadeia hidrocarbônica, os coletores que são utilizados na flotação de não-sulfetos são classificados em catiônicos e aniônicos, por apresentarem uma região polar positiva e negativa, respectivamente. Já os espumantes atuam na interface líquido-gás, reduzindo a tensão superficial da bolha, aumentando sua estabilidade e proporcionando tamanhos adequados para o carreamento de partículas. Os modificadores ou reguladores, têm como objetivo aumentar a seletividade e/ou recuperação da flotação. Dentre esses, existem os moduladores de pH e os depressores, responsáveis por hidrofilizar a superfície dos minerais que não se deseja flotar (BARROS, 2006; PERES; ARAUJO, 2006; BALTAR, 2008; MONTE; PERES, 2010).

2.3 Flotação de fosfato

De acordo com Miller *et al.* (2002) a concentração de fosfato através da flotação, empregando ácidos graxos como coletores, ocorre desde 1928. Desde então, diversas estratégias para a concentração deste minério vêm sendo desenvolvidas. Estas técnicas podem ser classificadas em flotação direta e reversa. Enquanto a flotação direta corresponde à flotação de fosfato, principalmente associado a silicatos, na flotação reversa, a ganga carbonática é flotada em condições de pH levemente ácido. Entretanto, caso a alimentação contenha além dos carbonatos, um teor significativo de sílica, só o emprego desta estratégia não é suficiente para produzir um concentrado final adequado. Ademais, ainda existe a chamada flotação dupla, que corresponde à flotação reversa/direta (flotação de carbonatos seguida da flotação de fosfato), *bulk*/reversa ou *bulk*/direta. Nos dois últimos casos, primeiramente o fosfato e minerais de ganga são flotados em conjunto, para que então, a flotação reversa ou direta seja realizada.

Dentro destas categorias de flotação tradicionais ainda existem as novas técnicas, como o emprego de microorganismos como reagentes de flotação, flotação com bolhas, chamadas oleosas reativas, por conterem o coletor dissolvido em uma fina camada de óleo que recobre as bolhas, e ainda a chamada flotação reativa, que utiliza o próprio gás carbônico produzido pelos carbonatos em meio ácido para flotá-los.

Diante deste contexto, no próximo subitem será apresentada a evolução do desenvolvimento das diversas técnicas de flotação citadas ao longo dos anos.

2.3.1 Histórico da flotação convencional de minérios fosfáticos carbonatados

Dentre as técnicas de flotação de minério fosfático associado à ganga carbonática, pesquisada pela autora dessa revisão bibliográfica, a flotação direta apresenta o trabalho publicado mais antigo, a patente de Crago (1938). Essa patente propõe o emprego de uma solução de ácido graxo (óleo de peixe) e óleo não-saponificado e insolúvel (óleo combustível) sem a adição de moduladores de pH na realização da flotação.

Embora seja uma técnica antiga relativamente simples e de menor custo, quando o minério fosfático apresenta mineralogia complexa, a flotação direta apresenta restrições, e, por si só, pode não atingir resultados satisfatórios, como é o caso, por exemplo, do processo desenvolvido por Llewellyn *et al*. (1982), que desenvolveram um processo para concentrar o minério fosfático com alto teor de magnésio presente, na Flórida (EUA). Eles utilizaram um coletor aniônico para a colofana (*tall oil* destilado) juntamente com óleo combustível e carbonato de sódio para regulagem do pH. Porém, devido ao teor de MgO ter ficado acima de 1%, os autores propuseram a posterior lixiviação dos concentrados obtidos fazendo uso do gás SO_2.

Por conseguinte, a baixa seletividade dos ácidos graxos na flotação direta de apatita, presente em minérios ricos em ganga carbonatada, acarreta a redução do teor de P_2O_5 do concentrado. Assim, já na década de 90, Takata *et al*. (1990) sugeriram como alternativa a flotação reversa prévia ou posterior de carbonatos, ou ainda o emprego de coletores sintéticos na flotação direta de apatita, combinados ou não, com ácidos graxos.

Neste contexto, Leal Filho *et al.* (2010) afirmam que coletores aniônicos sintéticos, como alquil sarcosinato e alquil sulfosuccinato, já são utilizados industrialmente para melhorar a seletividade da flotação aniônica direta de apatita quando a ganga apresenta teores maiores que 20% de carbonatos. Em conjunto, amido de milho é empregado como depressor dos minerais de ganga para aumentar a seletividade do coletor. Entretanto, ainda assim, altos teores de MgO e CaO, provenientes da ganga carbonática, bem como MgO, Al_2O_3 e SiO_2,

proveniente dos silicatos, são geralmente encontrados nos concentrados de apatita.

Embora Takata *et al*. (1990) tenham citado a flotação reversa de minério fosfático com ganga carbonatada na década de 90, os trabalhos nesta área são antigos, como é o caso de Perri e Tubiello (1963), que patentearam uma técnica de flotação de calcita, empregando um coletor aniônico, como os ácidos graxos, na presença de fosfatos alcalinos solúveis, como depressores, em pH entre 6 e 7. Partindo-se de uma alimentação com 20% de P_2O_5, os autores produziram um concentrado com 34% de P_2O_5 no afundado. No entanto, quando não acrescentou os fosfatos alcalinos solúveis, o teor do afundado caiu para 22% de P_2O_5, mostrando claramente a falta de seletividade do ácido graxo.

Entretanto, de acordo com Moudgil e Ince (1989), os processos que tinham sido desenvolvidos até então, requeriam o uso de reagentes caros, realização de procedimentos em várias etapas, bem como de sistemas elaborados, que contribuíam significativamente para elevar os custos de concentração de fosfato. Assim, diversos pesquisadores da Universidade da Flórida, sob o patrocínio do *Florida Institute of Phosphate Research* (FIPR), se uniram para desenvolver um processo alternativo de separação da dolomita presente no minério fosfático da Flórida (EUA). O processo criado foi denominado Flotação com sais (*Salt Flotation*) e consiste na flotação da dolomita empregando ácido oleico, como coletor; lauril sulfato de sódio, como espumante, e, cloreto de sódio, como depressor da apatita, em pH ácido (ácido nítrico como modulador de pH). Segundo os autores, na presença de NaCl, em todo o *range* de pH avaliado (3-11), a apatita exibiu carga superficial negativa, indicando redução do ponto isolétrico para um pH mais baixo. Sendo que isto ocorre somente se as espécies iônicas adicionadas agem como íons determinantes de potencial e/ou se eles trocam de posição com os íons presentes na estrutura cristalina do mineral. Assim, eles acreditam que a causa para o NaCl atuar como depressor seria devido a substituição dos íons cálcio dissolvidos da estrutura cristalina da apatita, pelos íons sódio presentes na solução salina. Nas condições ideias de flotação, reduziu-se o teor de MgO de 5% para 1% ou menos, com recuperação de P_2O_5 na fração afundada igual a 90% (Moudgil *et al.*1988). Entretanto, de acordo com Hanna e Anazia (1990), a Flotação com Sais ainda não continha a sua viabilidade técnica e econômica determinada.

Assim, diante deste cenário, novos reagentes vêm sendo estudados para melhorar os resultados na flotação reversa. Abdel Khalek (2001) avaliou o emprego do surfactante anfotérico (reagente de carga dependente do pH) denominado dodecil-N-carboxietil-N-hidroxietil-imidazolina na flotação de dolomita presente em um minério fosfático egípcio. Após a condução dos ensaios em pH alcalino, os resultados atingidos mostraram elevada seletividade do coletor pela dolomita, obtendo um concentrado com teor de 31,2% de P_2O_5, recuperação metalúrgica de 82%, e teor de MgO de 0,8%, a partir de uma alimentação composta por 13,9% de MgO e 23,5% de P_2O_5.

Na mesma linha de busca por novos reagentes, Al-Fariss *et al.* (2014) buscaram avaliar a aplicação de um novo depressor de fosfato, chamado sulfato de sódio (Na_2SO_4), na concentração do minério fosfático calcáreo, proveniente da Arábia Saudita. A partir de uma alimentação composta por 22,6% de P_2O_5, 50,72% de CaO, 0,19% de MgO e 2,37% de SiO_2, os autores concluíram que o sulfato de sódio funcionou como um depressor seletivo de fluorapatita, uma vez que um concentrado com teor de 35,7% de P_2O_5 e recuperação metalúrgica de 84,2%, foi produzido.

Entretanto, vale salientar, que apesar da flotação reversa trazer bons resultados para minérios fosfáticos ricos em carbonatos, ela não é regra geral para todos os tipos de depósitos, como é o caso dos trabalhos de Amirech *et al.* (2018) e Boujlel *et al.* (2019). Embora Amirech *et al.* (2018) tenham obtido um concentrado com teor de P_2O_5 e recuperação metalúrgica satisfatórios, o teor de MgO permaneceu acima do limite de 1%, para um tipo de minério fosfático africano. Do mesmo modo, Boujlel *et al.* (2019) estudaram a concentração do minério de baixo teor de fosfato presente na Tunísia. Apesar de produzirem um concentrado composto por 27,1% de P_2O_5, com recuperação de 92,4%, a relação CaO/P_2O_5 ainda permaneceu alta e igual a 1,71, sendo o valor adequado, inferior a 1,6. O mesmo comportamento ocorreu para o teor de MgO, que atingiu um valor de 1,03%, sendo o limite igual a 1%.

Assim, ao decidir o método de flotação e reagentes a serem empregados, as especificações do produto são parâmetros importantes, porém deve ser decidido em conjunto com questões econômicas. Mohammadkhani *et al*. (2011) mostraram em seu trabalho que, embora a flotação reversa dupla de um minério fosfático, de baixo teor e rico em carbonatos e silicatos, proveniente do Irã, ter

se mostrado um método eficiente, o consumo elevado de ácido fosfórico e ácido sulfúrico, igual a 9 kg/t, tornou estes reagentes menos atrativos para tratar minérios sedimentares de baixo teor (P_2O_5<10%).

Outro fator que deve ser considerado ao selecionar a técnica mais adequada de flotação é a assembleia mineralógica do minério. Como citado no tópico 3, Flotação de fosfato, quando o minério fosfático é composto por mais de um tipo de ganga, o emprego de uma única técnica de flotação pode não ser eficaz o suficiente para concentrar a apatita presente, sendo necessária a adição de outro método de flotação.

Deste modo, na década de 60, Snow (1966) patenteou uma alternativa para concentração de minérios fosfáticos ricos em ganga carbonatada e silicatada, composta pela flotação aniônica em pH alcalino, empregando ácido graxo como coletor, para a flotação de apatita e calcita (Flotação *Bulk*). Com posterior flotação catiônica da apatita em pH ligeiramente ácido (Flotação direta). No entanto, a eficiência deste processo está restrita ao emprego de minérios fosfáticos compostos por apatita cristalina.

Continuando a busca por um processo de flotação mais adequado, que eliminasse as deficiências dos processos anteriores, Hanna e Anazia (1990) investigaram o processo desenvolvido pelo *Mineral Resources Institute* da Universidade do Alabama, e pelo *Florida Institute of Phosphate Research* (FIPR). Neste processo, os carbonatos foram flotados, com posterior flotação do fosfato, porém a flotação ocorreu em uma condição de não equilíbrio, visto que ácidos graxos se adsorvem mais rapidamente na superfície dos carbonatos do que na superfície dos fosfatos. Dessa forma, em um meio levemente ácido, utilizando H_2SO_4 como regulador de pH, os carbonatos foram flotados imediatamente após a adição do coletor (ácido oléico) e espumante (óleo de pinho), sem haver a necessidade de condicionamento e sem adição de depressores específicos para o fosfato. Após a remoção dos carbonatos, a polpa foi condicionada brevemente para que o coletor residual completasse a sua adsorção na superfície do fosfato. Após a etapa *cleaner*, o concentrado produzido apresentou entre 31 e 31,5% de P_2O_5; 0,7 a 0,8% de MgO e recuperação metalúrgica de cerca de 84%. Os autores destacaram que este processo apresentou como vantagens o emprego de reagentes comerciais, alta seletividade e a não realização de flotação

catiônica. Além disso, o simples *design* do processo poderia permitir uma fácil adaptação as usinas de beneficiamento de fosfato atuais.

No Brasil o cenário não é diferente. Paiva *et al*. (2011) desenvolveram uma rota de processamento de apatita, proveniente de um minério sílico-carbonatado, através de flotação *bulk,* empregando amido e metassilicato de sódio como depressores e sulfossuccinamato, como coletor em pH alcalino, seguida da reversa. Foram empregados ácido fosfórico, como depressor da apatita e Hidrocol, como coletor dos carbonatos em pH ácido. A partir de uma alimentação com 7,58% de P_2O_5, 10,05% de MgO e 3,85 de razão CaO/P_2O_5, o concentrado final produzido apresentou 38,11% de P_2O_5, 0,67% de MgO e 1,34 para a razão CaO/P_2O_5, enquanto as recuperações mássica e metalúrgica foram iguais a 16,77% e 62,84%, respectivamente.

Todavia, apesar da técnica de flotação dupla ser eficiente do ponto de vista técnico, por utilizar principalmente o ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), como reguladores de pH e depressores do fosfato, o emprego de H_3PO_4 e seus sais apresentam como ponto negativo a baixa economia por serem reagentes com custos mais elevados. Ademais, o seu uso excessivo pode causar a contaminação da água do processo. Quando a concentração de ácido se torna maior que 15 Kg/ton, os íons Ca^{2+} e PO_4^{2-}, provenientes da dissolução do minério e do reagente adicionado, acumulam-se na água desencadeando problemas ambientais, caso a água empregada no processo seja descartada em mananciais (eutrofização), causada pelo excesso de fósforo na água (HINTIKKA; SAARI, 1982; JAFFER *et al*. 2002; LUO *et al.* 2012; FREITAS *et al.* 2017).

Além dos problemas ambientais, o excesso de íons na água pode causar prejuízos à flotação de minério fosfático. Os íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (F^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} e PO_4^{3}), por exemplo, afetam negativamente a recuperação da apatita. Enquanto os íons cálcio e magnésio reagem com o coletor, impedindo a sua adsorção na superfície da apatita, e, reduzindo consequentemente, a disponibilidade do reagente presente na polpa, os íons fluoreto e fosfato agem como depressores de apatita, aumentando sua hidrofilicidade. O limite máximo aceitável destes íons, para que não haja prejuízo na flotação de minério fosfático, é de 10 mg/L de fluoreto, 10 mg/L de fosfato, 20 mg/L de cálcio e 30 mg/L de magnésio (GUIMARÃES; PERES, 1999; SANTOS *et al*. 2010; AL-FARISS *et al*. 2013; EL-MIDANY *et al*. 2015; RUAN *et al*. 2019).

Assim, na década de 80, Mehrotra e Sivaramakrishnan (1986) buscaram uma alternativa mais barata e livre da contaminação causada por depressores de fosfato (ácido fluorídrico, ácido fluossilícico e ácido fosfórico). Os autores patentearam a técnica de beneficiamento de minérios fosfáticos com elevado teor de carbonatos através do condicionamento da polpa com CO_2 com posterior adição de coletor aniônico (*tall oil* ou oleato de sódio) e subsequente flotação da dolomita, empregando ar ou CO_2. O gás carbônico foi empregado para deprimir a apatita e reduzir o pH para a faixa entre 4 e 6.

No Brasil, o uso de CO_2 na flotação de minério fosfático sílico-carbonatado, proveniente de Catalão (GO), foi inclusive patenteado por Rezende *et al*. (2010) e Rezende *et al.* (2013). Para realizá-la, o amido deve ser empregado como depressor, o sulfosuccinato ou sulfosuccinamato, como coletor de apatita e o dióxido de carbono para geração de bolhas e como modulador de pH. O CO_2 pode ser injetado em todos os estágios ou somente nas etapas *cleaner* e *recleaner*. O coletor sintético de apatita é responsável por flotá-la, juntamente com os carbonatos (*Bulk* Flotation) nas etapas *rougher* e *scavenger*. Já nas etapas *cleaner* e *recleaner*, a combinação do efeito do coletor com o dióxido de carbono promove a flotação seletiva da apatita. Após as etapas de flotação a técnica foi capaz de obter concentrados com teor de P_2O_5 acima de 30% e recuperação metalúrgica acima de 60%.

Do mesmo modo, Takata e Shimabukuro (2013), patentearam uma rota empregando CO_2 para concentrar o minério fosfático sílico-carbonatado, proveniente do Complexo Carbonatítico do Barreiro. Porém, diferente da rota proposta para o minério sílico-carbonatado de Catalão, para este minério a técnica de flotação reversa foi utilizada para flotar os carbonatos com um ácido graxo como coletor. Um polímero de origem vegetal deve ser adotado como depressor, enquanto o CO_2 fica responsável pela geração de bolhas e regulagem do pH, obtendo-se uma polpa levemente ácida. Posteriormente, o material afundado é então submetido à flotação de apatita, cujo depressor é o mesmo da etapa de flotação dos carbonatos, com um ácido graxo de origem vegetal ou animal, combinado com um reagente sintético da classe dos sulfosuccinatos, sulfosuccinamatos ou sarcosinatos como coletor e hidróxido de sódio ou de potássio para controlar o pH da polpa na faixa alcalina. Já o espumante pode ser utilizado em todas as etapas. Segundo os depositores da patente, através deste

processo de concentração foram obtidos concentrados com teor de P_2O_5 maior ou igual a 33% e teores de Fe_2O_3, Al_2O_3 e MgO menores que 5%, com recuperação metalúrgica maior ou igual a 50%. Entretanto, estes resultados foram obtidos somente nos ensaios de flotação em escala de bancada.

Similarmente, Matiolo *et al*. (2015) mostraram que a flotação empregando CO_2 também apresentou viabilidade técnica e econômica para remoção da calcita presente no minério fosfóro-uranífero de Itataia (CE). Para os testes de flotação reversa foram empregados gás carbônico como modulador de pH e gerador de bolhas, bem como sabão de ácido graxo de coco, como coletor de calcita. Em seguida foi realizada a flotação direta do afundado, utilizando sulfosuccinato como coletor, amido de milho como depressor e hidróxido de sódio (NaOH), como regulador de pH. Ao final, os autores obtiveram um concentrado com 32,4% de P_2O_5, e recuperação metalúrgica de 68% para uma alimentação com 16,7% de P_2O_5.

Do mesmo modo, Teixeira *et al.* (2019) também apresentaram resultados promissores ao empregar o CO_2 na flotação do minério proveniente de Cajati (SP). Embora o uso de dióxido de carbono tenha promovido uma menor recuperação metalúrgica, comparado aos ácidos sulfúrico e fosfórico, foi responsável por produzir concentrados com o menor teor de MgO, além de apresentar uma grande estabilidade de pH durante os ensaios.

Entretanto, Freitas *et al*. (2017) e Freitas *et al.* (2020) mostraram que mesmo empregando CO_2 no sistema, tanto para geração de bolhas, como para modular o pH, excluindo assim o uso dos ácidos para promover a flotação dos carbonatos, ainda assim houve o acúmulo de íons Ca^{2+}, que reduziram a seletividade do processo. Todavia, os autores salientaram que este método de flotação reversa apresentou como vantagem a não inserção dos íons PO_4^{2-} na polpa para deprimir a apatita. Esse fato promoveu menor impacto na água residual. Os autores concluíram que esta técnica se mostra uma alternativa viável e menos prejudicial para flotação de minérios fosfáticos ricos em ganga carbonatada.

2.3.2 Novas Técnicas de Flotação

Diante dos impactos ambientais e de processo mineral que as técnicas de flotação já difundidas na mineração podem causar, nos últimos anos têm

ocorrido diversos avanços na área de aplicação biotecnológica. Dentro desta área, existe uma tecnologia relativamente recente, denominada de bioflotação, a qual corresponde a flotação empregando diferentes microrganismos tais como, bactérias, leveduras e fungos ou os seus subprodutos metabólicos (proteínas e polissacarídeos) como reagentes (coletores, depressores, ativadores, entre outros), denominados biorreagentes. Esses produtos são capazes de substituir totalmente, ou parcialmente, os reagentes tradicionalmente empregados na flotação, permitindo, além da separação seletiva dos minerais, uma menor toxidade e redução de custo (DWYER *et al*. 2012; ROSÁRIO, 2017).

Devido as vantagens da bioflotação, esta técnica já vem sendo estudada para concentração de minério fosfático associado à ganga carbonática. Elmahdy *et al*. (2013) estudaram a bioflotação de dolomita presente em um minério fosfático, proveniente do Egito, fazendo uso de dois tipos de bactérias, a *Corynebacterium- diphtheriae-intermedius* (CDI) e *Pseudomonas Aeruginosa* (PA), na presença de um coletor anfotérico (dodecil-N-carboxietil-N-hidroxietil-imidazolina). Com uma alimentação composta por 27,07% de P_2O_5 e 2,5% de MgO, os autores concluíram que as bactérias atuaram como depressores, sendo a bactéria PA, a que obteve os melhores resultados. A bactéria PA produziu um concentrado com teor de P_2O_5 e MgO, iguais a 31,77% e 0,63%, respectivamente, com recuperação metalúrgica de 67,28%. A melhor condição obtida com a bactéria CDI foi de 28,8% de P_2O_5, 1,81% de MgO e recuperação metalúrgica de 83,65%.

Citando um caso análogo, Rosário (2017), também buscou avaliar o emprego de uma bactéria na microflotação de apatita. Mas neste caso, a bactéria *Rhodococcus erythropolis*, e o biossurfactante extraído dela, atuaram como coletores e/ou espumantes. Após os testes, a autora verificou que para todas as faixas de pH e concentrações avaliadas a flotabilidade da apatita foi muito maior quando o biossurfactante foi empregado. Na condição ideal de 140 mg/L e pH 4, a flotabilidade da apatita foi de cerca de 97% com o biossurfactante, enquanto com a biomassa esse valor foi de 69%, demonstrando assim a possibilidade de uma futura aplicação destes biorreagentes na flotação industrial de apatita.

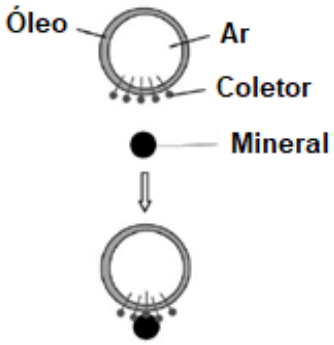
Já Yehia *et al.* (2017) estudaram a flotação reversa de fosfato, empregando a enzima celulase, proveniente do fungo *Aspergillus Niger*, como depressor de colofana. Utilizando um minério proveniente do Egito, composto

por 27,15% de P_2O_5, 43,50% de CaO e 2,20% de MgO, os autores concluíram que a celulase não afetou a flotabilidade da dolomita, atuando seletivamente como depressor da colofana. Neste caso, obteve-se um concentrado com 0,89% de MgO e recuperação metalúrgica de 74,60%. No entanto, Yang *et al.* (2020) afirmaram que a aplicação industrial da enzima celulase é limitada devido ao alto custo e complexidade do processo de síntese.

Similarmente, Yehia *et al*. (2019) buscaram empregar a enzima amilase bacteriana, como um depressor de fosfato, durante a flotação reversa de fosfato fino (menor que 45 µm), proveniente do Egito. Na sua composição havia hidroxiapatita e francolita, como mineral-minério, e, calcita, quartzo, dolomita e gipsita, como minerais de ganga. Utilizando-se ácido oleico como coletor, os autores concluíram que a amilase tendeu a hidrofilizar seletivamente os minerais de fosfato. A partir de uma alimentação formada por 24,94% de P_2O_5 e 1,46% de MgO, o concentrado, com 27,85% de P_2O_5 e 0,61% de MgO, foi produzido, com uma recuperação metalúrgica de 65,89%. Os resultados mostraram o potencial de utilização da enzima como depressor de fosfato sem a necessidade de empregar depressores de alto custo, como ácido fosfórico e silicato de sódio. Estes resultados, por sua vez, se mostraram de acordo com os objetivos da indústria produtora de fosfato no que se refere a eficiência no processo (alto teor e recuperação metalúrgica), viabilidade econômica (baixo custo operacional) e minimização de danos ambientais (baixa toxidade).

Outra técnica relativamente recente, que surgiu nos anos 2000, foi a flotação com bolhas oleosas reativas. Patenteada por Xu *et al.* (2005) é uma técnica que consiste no emprego de uma bolha de gás recoberta por uma fina camada de óleo (solvente orgânico) contendo um coletor dissolvido no interior desta camada (Figura 3). Enquanto a cabeça do coletor permanece na interface óleo/água por ser hidrofílica, a calda hidrofóbica reside no interior da cobertura de óleo. Assim, a cabeça polar, que possui afinidade pelo mineral alvo, promove a sua adesão à superfície da bolha.

Figura 3 - Flotação empregando bolhas oleosas reativas



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2002, tradução nossa)

De acordo com Liu *et al.* (2002) a dissolução dos surfactantes (coletores) na fase oleosa, possui diversas vantagens, dentre elas: eliminação da adição de coletores na fase aquosa; redução do consumo de coletor; minimização da interação sinérgica desnecessária entre o coletor, espumante e outras espécies químicas presentes na polpa e/ou na interface sólido/líquido; aumento da concentração localizada das moléculas do coletor na interface água/óleo; aumento da seletividade; e aumento do ângulo de contato, o qual garante um elevado poder de coleta do mineral, favorecendo assim, a flotação de partículas grossas e finas.

Perante as vantagens descritas, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesta área para concentrar minérios fosfáticos, cujos resultados têm se mostrado promissores. No trabalho de Zhou *et al.* (2015) por exemplo, ensaios foram realizados em uma célula modificada de microflotação empregando uma mistura de 1:1:1 de apatita, dolomita e quartzo. O querosene foi empregado como a fase oleosa. Ácidos graxos e silicato de sódio foram utilizados como coletor e depressor, respectivamente. Com uma alimentação com 14,84% de P_2O_5, 7,89% de MgO, 40,21% de SiO_2 e 35,15% de CaO (Relação de CaO/P_2O_5 igual a 2,37), obteve-se um concentrado com 35,85% de P_2O_5, 0,92% de MgO, 2,13% de SiO_2 e 57,11% de CaO, com redução da relação CaO/P_2O_5 para 1,59. Assim, diante destes resultados, percebeu-se a viabilidade do emprego da técnica de flotação com bolhas oleosas reativas para separação seletiva da apatita. Além dos resultados, os autores ressaltaram que esta técnica é vantajosa quando comparada à técnica de flotação convencional, que emprega bolhas de ar, visto que requer um menor tempo de adesão partícula/bolha. Ainda

existe a possibilidade de substituição do querosene por óleo vegetal usado ou biodiesel.

Frente aos resultados satisfatórios obtidos por Zhou *et al.* (2015) Zhou *et al.* (2017) decidiram explorar a técnica de flotação com bolhas oleosas reativas na concentração de colofana, proveniente de um minério fosfático da China, composto por quartzo, dolomita, minerais argilosos e minerais portadores de ferro. Nos ensaios de flotação o querosene foi empregado como fase oleosa e um ácido graxo foi utilizado como coletor da colofana. Os ensaios de microflotação foram realizados conforme os procedimentos descritos por Zhou *et al.* (2015), sendo dois tipos de testes realizados. Um deles, empregando a técnica tradicional de flotação, com bolhas de ar e um ácido graxo, e outro com as bolhas oleosas reativas. A partir de uma alimentação composta por 22,34% de P_2O_5, e 1,53% de MgO, os autores concluíram que após empregada a técnica convencional, a maior recuperação metalúrgica obtida foi igual a 33,07% para um teor de P_2O_5 de 26,31% e teor de MgO de 0,55%. Por outro lado, ao empregar a técnica proposta, a recuperação metalúrgica máxima atingida aumentou para 95,97% com um concentrado composto por 35,67% de P_2O_5 e 0,39% de MgO, deixando claro o potencial da flotação com bolhas oleosas reativas. Para avaliar o efeito dos íons dissolvidos Ca^{2+} e Mg^{2+} na flotação empregando as duas técnicas citadas, outros testes também foram realizados. Embora em ambos os casos tenham ocorrido uma leve redução da recuperação metalúrgica, utilizando a flotação com bolhas oleosas reativas, a recuperação e o teor de P_2O_5 ainda permaneceram maiores do que quando realizou-se a flotação convencional. Estes resultados mostraram a viabilidade da técnica para concentração de colofana.

2.4 Flotação reativa

Em virtude da redução da disponibilidade do minério fosfático silicatado de alto teor de P_2O_5 e fácil processamento, a indústria produtora de fosfato, localizada na parte central da Flórida, nos Estados Unidos, tem sido forçada a se direcionar para o minério de baixo teor e com maior contaminação de dolomita. Caso não consiga ser aproveitado, pode haver um desperdício de cerca de 50% do recurso fosfático (ZHENGXING *et al*. 1999; ANTONY, 2009).

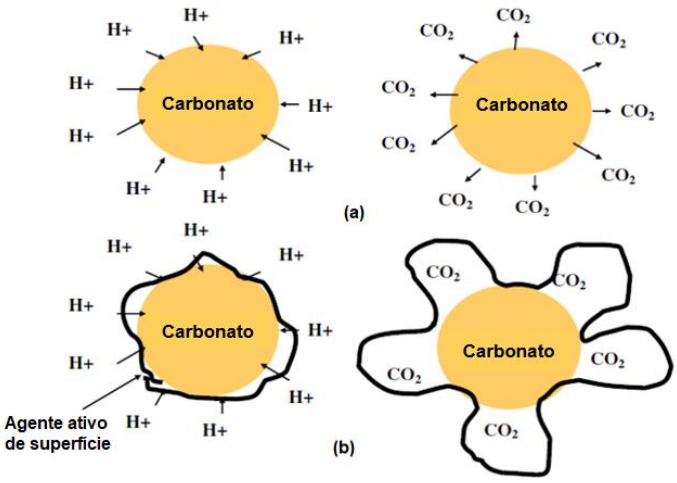
Diante deste contexto, no início dos anos 2000, Ayman A. El-Midany, sob a orientação do professor Hassan El-Shall da Universidade da Flórida, propuseram uma alternativa para concentrar o minério rico em dolomita supracitado, chamada flotação reativa.

A flotação reativa parte do princípio de que, quando exposta a uma solução levemente ácida, como a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, a dolomita [$CaMg(CO_3)_2$] seja capaz de gerar CO_2, conforme a reação química representada pela equação 1 e a Figura 4a:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + MgSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

Ao utilizar um reagente (surfactante ou polímero) que recubra a superfície da partícula de dolomita e retenha o CO_2 gerado, uma bolha estável é então formada ao seu redor (Figura 4b). Após um certo período de reação, o CO_2 produzido é retido tornando o conjunto mais leve que a solução, promovendo então a flotação. Assim, por depender da reação química entre a dolomita e o meio ácido, este método de concentração foi denominado flotação reativa (EL-MIDANY *et al*. 2009a).

Figura 4 - Interação de carbonatos com o meio ácido (a) sem a recobrimento de um surfactante ou polímero; (b) após recobrimento



Fonte: Adaptado de El-Midany *et al*. (2011, tradução nossa)

Deste modo, para que a flotação reativa ocorra, deve haver a presença de um meio ácido e o emprego de um surfactante ou polímero. Este deve ser

capaz de se aderir à dolomita, possuir permeabilidade aos ácidos, permitindo a formação de bolhas estáveis na superfície da partícula, ser impermeável pelo gás CO_2 e estável o suficiente para carrear as partículas até o flotado (EL-MIDANY *et al*. 2009b).

Por serem os criadores e desenvolvedores da técnica de flotação reativa, Ayman A. El-Midany e Hassan El-Shall realizaram um estudo completo para que o processo atingisse as suas condições ideais, visando a obtenção de concentrados com teores de MgO inferiores a 1%, estipulado como valor máximo aceito pela indústria de fertilizantes (OLIVEIRA, 2007). Assim, os pesquisadores realizaram a avaliação de diversos parâmetros, como diferentes tipos de ácidos e reagentes para recobrimento da dolomita e suas concentrações. Estudos envolvendo a granulometria das partículas, bem como de equipamentos mais adequados, também foram incluídos para que o método em questão fosse viabilizado.

2.4.1 Reagentes

No início da pesquisa, foram avaliados três ácidos inorgânicos (sulfúrico, hidroclorídrico e nítrico) e um orgânico (acético). Ao empregá-los nas concentrações entre 0,5% e 4% (v/v), El-Shall *et al*. (2003) concluíram que os ácidos inorgânicos forneceram o mesmo resultado para formação de bolhas, para a concentração de 2% (v/v). Por outro lado, o ácido acético produziu um número muito reduzido de bolhas, mesmo após o aumento da concentração para 5% (v/v). Por este motivo, os demais experimentos foram realizados com soluções de ácido sulfúrico, já que é amplamente utilizado na indústria e apresenta o menor preço. Assim, o próximo passo consistiu na avaliação de diferentes reagentes recobridores de dolomita, como surfactantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos, álcool polivinílico (PVA), bem como camadas de óleo vegetal na interface entre a solução ácida e o ar (EL-SHALL *et al*. 2003).

Após testar os reagentes recobridores de dolomita, detalhados na Tabela 1, empregando uma solução de 2% de ácido sulfúrico, El-Midany (2004) concluiu que a performance dos surfactantes aniônicos foi superior à dos não iônicos, que por sua vez foi superior aos catiônicos. Dentre os surfactantes aniônicos, o dodecil sulfonato de sódio - $SDSO_3$ (2%) foi o que se mostrou mais adequado para flotar o carbonato, pois promoveu a formação de membranas estáveis que

detiveram o CO_2, durante 10 minutos. Dessa forma, perante os resultados obtidos, o autor selecionou os surfactantes aniônicos e catiônicos para serem avaliados em conjunto com a camada de óleo vegetal, adicionada na interface de solução ácida/ar, visando o aumento da estabilidade das bolhas. Em conjunto com os surfactantes aniônicos, a camada de óleo foi capaz de aumentar a estabilidade da bolha evitando que a partícula de dolomita retornasse para a solução ácida e permanecesse na interface durante 10 minutos. Os surfactantes catiônicos apresentaram o pior desempenho. Deste modo, dentre todos os reagentes avaliados nesta etapa, os surfactantes dodecil sulfonato de sódio e dodecil sulfato de sódio com concentração de 1%, e a solução de ácido sulfúrico a 2% com 0,5 cm de camada de óleo, obtiveram os melhores desempenhos.

Tabela 1 - Agentes ativos de superfície avaliados na flotação reativa

Surfactante	**Nome Químico**	**Tipo**
Arquad® 12-50	Dodecanaminium+isopropyl alcohol	Catiônico
Lilamine	N-3-aminopropyl-N-tallow alkyltrimethylenedi-	Catiônico
Armac® HT	Amines, hydrogenated tallow alkyl acetates	Catiônico
Armid® HT	Amides	Catiônico
Armeen® 12 D	Dodecanamine	Catiônico
Ethofat®	Tall Oil	Aniônico
$SDSO_3$	Sodium dodecyl-sulphonate	Aniônico
$SDSO_4$	Sodium dodecyl-sulphate	Aniônico
Oleic acid	Oleic acid	Aniônico
Arlacel®	Sorbitan sesquioleate	Não-iônico
Span®-20	Sorbitan monolautrate	Não-iônico
G-1096	Polyoxyethelene-sorbitol hexaoleate	Não-iônico
Brij-97	Polyoxyethelene oleyl ether	Não-iônico
Arlatone T	Polyoxyethelene polyofatty acid ester	Não-iônico
Tween®-21	Polyoxyethelene Sorbitan monolautrate	Não-iônico
Tween®-85	Trioleate	Não-iônico
PVA	Poly-Vinyl-Alcohol	Não-iônico

Fonte: Adaptado de El-Midany (2004, tradução nossa)

Entretanto, o PVA com peso molecular de 150.000 g/mol e 99% de grau de hidrólise, apresentou vantagens em relação aos demais reagentes analisados. Por apresentar baixa permeabilidade ao CO_2, esse polímero permite flotar até mesmo as partículas com baixo teor de dolomita, bem como produzir bolhas de maior estabilidade, além de reduzir a dissolução de dolomita em meio ácido, diminuindo a liberação de íons magnésio na solução. Ademais, a sua

interação com a dolomita não é afetada ao utilizar soluções ácidas saturadas com íons cálcio, possibilitando assim a recirculação da mesma. Isso mostra o alinhamento da técnica de flotação reativa com os objetivos da indústria mineral (EL-SHALL *et al*. 2003; EL-MIDANY, 2004).

Segundo Miller *et al*. (2001) um dos maiores esforços da indústria nos dias de hoje se refere à redução do consumo da água proveniente de aquíferos profundos. Portanto, a reciclagem de 100% da água empregada no processo de flotação, apenas com esta medida, poderia poupar bilhões de litros de água anualmente. Ademais, a recirculação da solução ácida pode evitar que ocorram problemas, caso ela seja descartada sem tratamento prévio, já que o excesso de cálcio e magnésio pode elevar a dureza da água. Este processo é de extrema importância, pois quando abastecida nas residências, promove a redução da formação de espuma promovendo o aumento do consumo de sabões e xampus, bem como contribuindo para geração de incrustações nas tubulações de água quente, aquecedores e caldeiras (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2014).

A possibilidade de recirculação da solução ácida saturada em íons apresenta grande relevância para a flotação reativa, pois de acordo com Guimarães e Peres (1999), durante a técnica tradicional de flotação direta, o excesso de íons cálcio e magnésio na água reduz a recuperação de apatita devido à sua interação com o coletor. Essa redução promove a diminuição da disponibilidade do reagente para interação com a superfície mineral. Esses íons também afetam negativamente o teor de P_2O_5 do concentrado contribuindo para o aumento do consumo de reagentes (SANTOS *et al*. 2010). Do mesmo modo, na flotação reversa (flotação de carbonatos), injetando-se CO_2 na polpa como gerador de bolhas e regulador de pH, a presença de íons Ca^{2+} pode levar a redução da seletividade (FREITAS *et al*. 2020).

Assim, a concentração ideal estabelecida foi de 3% para o PVA e 3% para o ácido sulfúrico (0,33M), pois concentrações maiores de PVA e de ácido aumentaram o tempo de flotação e a taxa de formação de bolhas instáveis, respectivamente. Concentrações de ácido sulfúrico menores que 2% não permitiram a sua penetração na membrana de PVA devido a elevada viscosidade do polímero (EL-MIDANY, 2004).

No entanto, apesar do emprego de soluções com 3% (m/v) de PVA e 3% (v/v) de ácido sulfúrico ter produzido concentrados com menos de 1% de MgO,

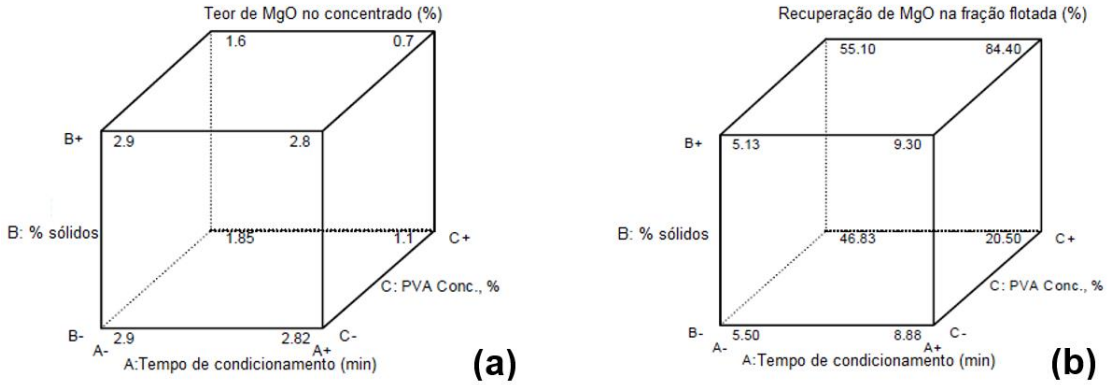
o consumo de PVA foi elevado (entre 1,8 e 2,7 kg/ton) e, consequentemente, economicamente inviável. Por este motivo, a otimização da flotação reativa se mostrou necessária. Assim, foi realizado um planejamento fatorial, visando avaliar o tempo de condicionamento, a porcentagem de sólidos e a concentração de PVA, variáveis nomeadas A, B e C, respectivamente, empregando-se os níveis indicados na Tabela 2. Após os testes foi constatado que para obter um concentrado com 0,7% de MgO, devia-se trabalhar com 20 min de condicionamento, 70% de sólidos e 1% (m/v) de PVA, conforme os gráficos de cubo da Figura 5. Deste modo haveria a redução do consumo do polímero para valores entre 0,45 e 0,9 kg/ton. Uma outra alternativa encontrada para redução do consumo de PVA foi a realização da filtragem ou o peneiramento da solução de PVA 1% (m/v) utilizada no condicionamento do minério, para recuperação do seu excesso, ou através da pulverização da solução de PVA utilizando um *spray*. Estas opções também conseguiram reduzir a dosagem para aproximadamente 0,5 kg/ton, sem extrapolar a especificação de MgO desejada para os concentrados (EL-MIDANY, 2004; EL-SHALL *et al*. 2006; EL-MIDANY *et al*. 2009a).

Tabela 2 - Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial

Variáveis	**-1**	**0**	**+1**
Concentração de PVA (%)	0,25	0,625	1
% de sólidos	30	50	70
Tempo de condicionamento (min)	2	11	20

Fonte: Adaptado de El-Shall *et al.* (2006, tradução nossa)

Figura 5 - Gráfico de Cubo (a) Teor de MgO no concentrado; (b) Recuperação de MgO na fração flotada

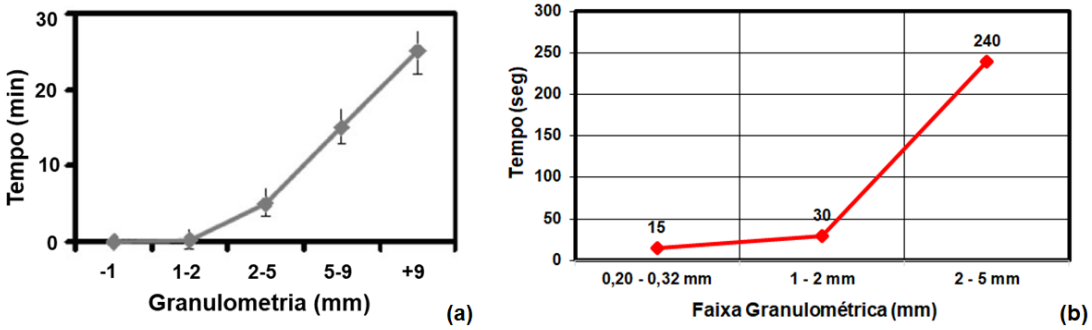


Fonte: Adaptado de El-Shall *et al*. (2006, tradução nossa)

2.4.2 Granulometria

Para avaliar o efeito da granulometria sobre o tempo necessário para flotar a dolomita, El-Midany *et al*. (2008) e El-Midany *et al*. (2011) realizaram testes empregando 3% (v/v) de H_2SO_4 e partículas pré-recobertas com 3% (m/v) de PVA, obtendo os resultados representados nas Figuras 6a e 6b.

Figura 6 - Tempo necessário para flotar partículas de diferentes frações granulométricas (a) Faixa de -1 a + 9 mm; (b) Faixa de 0,20 – 0,32 mm a 2-5 mm



Fonte: (a) Adaptado de El-Midany *et al*. (2008, tradução nossa); (b) Adaptado de El-Midany *et al.* (2011)

Conforme as Figuras 6a e 6b, as partículas mais finas (abaixo de 2 mm) necessitaram de um menor tempo para serem flotadas, atingindo 15 segundos para a fração entre 0,20 e 0,32 mm. Isto ocorreu devido à sua elevada área superficial, o que acelerou a reação com a solução ácida, e, consequentemente, a liberação de CO_2. Por outro lado, apesar das partículas maiores terem exigido mais tempo para serem flotadas, os resultados mostraram que a técnica de

flotação reativa viabilizou a flotação de minerais maiores que 9 mm (EL-MIDANY *et al*. 2008).

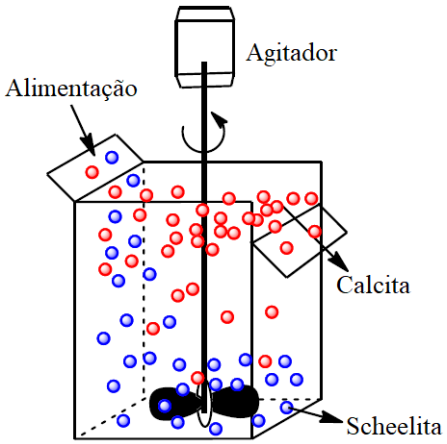
Entretanto El-Midany *et al*. (2009a) mostraram que a redução de MgO do concentrado é maior quando se trabalha com menores frações granulométricas, devido a maior liberação dos carbonatos. Enquanto a fração -2 +1 mm, obteve concentrado com 0,65% de MgO e 22,3% de P_2O_5, para uma alimentação com 18,13% de P_2O_5 e 3,04% de MgO; a fração -4 +1,19 mm, obteve 0,75% de MgO e 19,35% de P_2O_5, a partir de uma alimentação com 16,84% de P_2O_5 e 2,6% de MgO. Contudo, estes resultados mostraram que mesmo empregando partículas mais grossas, a técnica de flotação reativa possuiu capacidade de produzir concentrados conforme a especificação da indústria de fertilizantes.

Apesar disso, existe um limite inferior para a granulometria do minério para obtenção de resultados satisfatórios ao empregar a técnica de flotação reativa. Ao avaliar duas faixas granulométricas, recobrindo as partículas com uma solução de 1% (m/v) de PVA, El-Shall *et al*. (2006) obtiveram um concentrado com 1,6% de MgO, a partir de uma alimentação com 1,99% de MgO, para a faixa entre -1 +0,074mm, bem como um concentrado com 1,45% de MgO, a partir de uma alimentação composta por 1,81% de MgO, para uma faixa entre -0,419 +0,074mm. O resultado foi a obtenção de um concentrado fora da especificação para ambas as faixas avaliadas. Deste modo, para o minério estudado, proveniente da Flórida, os autores determinaram que a faixa granulométrica adequada estaria entre 1 e 2 mm.

Uma observação semelhante foi realizada por Deng *et al*., (2018) ao estudarem a flotação reativa de calcita para separação da scheelita ($CaWO_4$). Para isso, foi empregado ácido sulfúrico e uma mistura de SDS (dodecil sulfonato de sódio) e PVA (Álcool Polivinílico), em uma proporção de 1:10, em ensaios de microflotação. Uma máquina de flotação com agitação mecânica foi utilizada, conforme mostra a Figura 7. A partir dos resultados obtidos os autores verificaram que partículas mais finas reduziram o teor e recuperação de tungstênio no concentrado, especialmente para concentrações maiores do agente recobridor. Para a menor faixa granulométrica avaliada, entre 0,074 mm e 0,1 mm, com uma concentração de agente recobridor de 3,5%, o teor de tungstênio foi de aproximadamente 66% e recuperação de 87,5%. Para a concentração de 2,5%, o teor foi de cerca de 69% e recuperação de 97,5%. Já

para a maior faixa estudada (entre 1,2 e 1,5 mm), no geral, os teores ficaram acima de 77,5% com recuperações acima de 97,5%. Para diferentes concentrações de ácido, o mesmo comportamento foi notado, ou seja, em diferentes concentrações, maiores granulometrias garantiram maiores teores e recuperações.

Figura 7 - Máquina de flotação empregada nos testes de flotação reativa

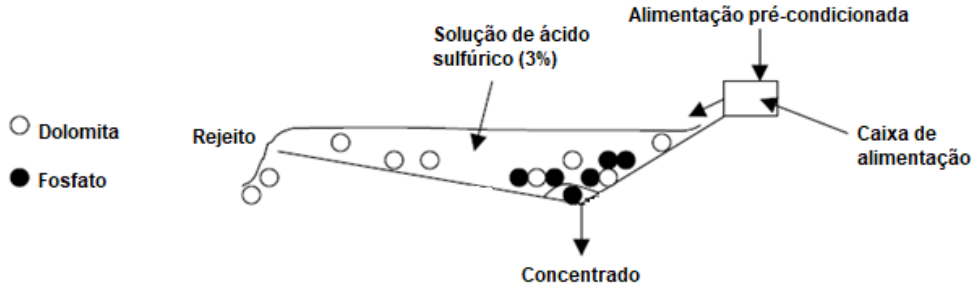


Fonte: Adaptado de Deng *et al.* (2018, tradução nossa)

2.4.3 Equipamentos

Para determinação dos parâmetros ideais os testes foram realizados em béqueres, em escala laboratorial. Após esta fase foram realizados testes em escala piloto em um concentrador gravítico, denominado de calha, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Representação do processo de flotação reativa empregando calha



Fonte: Adaptado de El-Midany (2004, tradução nossa)

Ao utilizar a calha, o minério pré-condicionado com PVA 1% (m/v) foi introduzido na caixa de alimentação com solução de ácido sulfúrico 3% (v/v). Assim, a reação entre as partículas de dolomita e o ácido inicia-se na caixa de alimentação, permitindo a formação de bolhas em torno das partículas e criando a diferença de densidade necessária para a separação no dispositivo. Ao deixar a caixa, as partículas são lançadas na corrente de solução ácida, e, devido ao processo de formação de bolhas, há a deposição da dolomita a uma velocidade mais baixa. Quando bolhas de CO_2 suficientes são formadas, as partículas são então flotadas e arrastadas até atingirem a borda da calha para serem descarregadas. Como a apatita não produz CO_2, e, consequentemente, não há formação de bolhas em sua superfície, é então coletada no fundo da cuba. Enquanto em escala laboratorial a flotação reativa reduziu o teor de MgO em aproximadamente 70%, em escala piloto a redução foi de cerca de 80%, após um único estágio de flotação. Dessa forma, obtiveram-se concentrados com menos de 1% de MgO, valor esse, dentro da especificidade da indústria de fertilizantes (EL-MIDANY, 2004).

Embora outros equipamentos de uso consagrado na mineração (concentrador espiral, mesa vibratória, separador por densidade (Floatex) e coluna de flotação) tenham sido avaliados por autores como El-Shall *et al*. (2006) e Antony (2009), nenhum deles foi capaz de separar a dolomita de forma eficiente.

Na flotação reativa avaliada por Antony (2009), empregando uma coluna com cerca de 75 cm de altura, as partículas flotaram até uma altura de cerca de 15 a 20 cm, permanecendo em suspensão durante alguns segundos, e depois afundaram. Segundo o autor, uma possível explicação para este resultado corresponde a pressão exercida pela coluna de água (cerca de 55 cm), acompanhada do fluxo para superar esta pressão, que tendeu a romper as bolhas geradas. Assim, para minimizar este problema, uma solução foi a redução da altura da coluna. Entretanto, ao empregar uma coluna de 15 cm, embora a flotação tenha sido viabilizada, o concentrado obtido ainda apresentou teores de MgO acima de 1%, demonstrando assim a incapacidade do equipamento de produzir concentrados adequados.

Do mesmo modo, El-Shall *et al*. (2006) também percebeu este comportamento ao empregar o separador por densidade (Floatex). Embora este

equipamento tenha produzido um flotado com teor de MgO próximo ao obtido com a calha, a recuperação foi baixa devido à longa distância vertical, entre 76,2 e 101,6 cm, que as partículas tiveram de viajar em comparação com a calha, que foi de apenas 2,54 cm de profundidade. Para a mesa vibratória e concentrador espiral, os resultados insatisfatórios foram obtidos devido ao pequeno tempo de residência das partículas, o que impossibilitou a formação de um número adequado de bolhas, bem como a elevada velocidade de fluxo. Este tempo reduzido prejudicou a formação de bolhas estáveis, devido a elevada taxa de cisalhamento.

2.5 Planejamento de experimentos

Segundo Brasil *et al*. (2007), o emprego do procedimento univariado para realização de experimentos laboratoriais é uma prática bastante comum. A utilização desse método permite a alteração de cada um dos fatores que se busca avaliar, individualmente, mantendo os demais fixos. Contudo, esta técnica é vista como ineficiente, visto que muitos experimentos são exigidos. A ineficiência também ocorre porque a técnica não garante a obtenção da melhor condição experimental, além de desconsiderar as interações entre as variáveis. Por estes motivos, o planejamento fatorial de experimentos se mostrou como melhor alternativa para a solução dos problemas enfrentados nos processos.

O planejamento fatorial de experimentos é uma ferramenta estatística que permite avaliar o efeito de dois ou mais fatores simultaneamente sobre os resultados obtidos, exigindo para isso um número menor de ensaios. Estes fatores correspondem às variáveis que se deseja avaliar, sendo seus níveis quantitativos ou qualitativos. Quando o nível de um fator é alterado, pode-se promover uma variação na resposta, sendo este efeito chamado de efeito principal, por ser causado por um fator primário do estudo. Entretanto a variação na resposta também pode ocorrer como um resultado da interação entre duas ou mais variáveis. Neste caso o efeito é denominado de efeito de interação de segunda, terceira ou maior ordem (MONTGOMERY, 2017; PERALTA-ZAMORA *et al*. 2005).

De acordo com Pulido e Salazar (2012), o planejamento fatorial 2^k, em que são empregados *k* fatores com dois níveis cada um, é um método bastante útil, pois fornece o menor número de experimentos para os quais os k fatores

podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. Para execução dos experimentos, as combinações dos níveis de todas as variáveis são dispostas em uma matriz, chamada matriz de planejamento (Figura 9a). Nela, os sinais (-) e (+) representam os níveis inferior e superior, respectivamente, dos fatores A, B e C. Entretanto, ao empregar um planejamento fatorial 2^k, supõe-se que a resposta seja aproximadamente linear dentro dos níveis adotados para cada um dos fatores. Diante disso, uma solução para detectar a curvatura, ou seja, os efeitos quadráticos, como A^2, B^2, por exemplo, é replicar os pontos no centro do planejamento empregando o método chamado planejamento fatorial com ponto central. Estes pontos centrais correspondem aos valores médios dos níveis dos fatores, sendo representados pelo número zero na matriz de planejamento (Figura 9b).

Figura 9 - Matriz de Planejamento 2^3 (a) sem pontos centrais; (b) com dois pontos centrais

A	B	C
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-
-	-	+
+	-	+
-	+	+
+	+	+

(a)

A	B	C
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-
-	-	+
+	-	+
-	+	+
+	+	+
0	0	0
0	0	0

(b)

Fonte: Adaptado de Pulido; Salazar (2012)

Na medida que o número de fatores aumenta, consequentemente o número de experimentos também aumenta. Enquanto em um planejamento com 3 fatores (2^3), por exemplo, 8 ensaios devem ser realizados, em um planejamento com 7 fatores (2^7), 128 ensaios precisam ser executados. Entretanto, nestes casos, é comum que a informação buscada possa ser obtida através da realização de um número menor de experimentos. Através do aumento do número de fatores o número de interações de maiores ordens também aumenta. Porém, estas interações muitas das vezes não apresentam importância prática, ou seja, não são significativas. Assim, quando é necessário avaliar um número alto de fatores, porém não se deseja fazer um grande número de testes, uma alternativa é realizar o planejamento fatorial fracionado, que permite a execução da metade dos experimentos (2^{k-1}). Em seguida, a partir da

determinação das variáveis significativas, pode-se conduzir os ensaios completos (BARROS NETO *et al*. 2001).

Conforme Montgomery e Runger (2009), os experimentos planejados são comumente realizados sequencialmente, ou seja, primeiramente são executados os testes para determinação das variáveis controláveis, que são significativas para o processo. Esta primeira etapa é denominada de experimentos exploratórios (*screening experiments*), onde o planejamento fatorial fracionado pode ser aplicado, por exemplo. Em seguida, são realizados experimentos para refinar a pesquisa, empregando-se as variáveis significativas no Planejamento Fatorial Completo. Neste estágio, o objetivo é determinar os níveis ideais de cada variável, de forma a obter o máximo desempenho do processo.

Esta ferramenta estatística tem uma aplicabilidade tão grande que Montgomery (2017) menciona o seu emprego em diversas áreas tais como: indústria, medicina, engenharia, agricultura, química, e até mesmo, em serviços de negócios, serviços financeiros e operações governamentais. Na mineração, o cenário não é diferente. Frente às vantagens da utilização do planejamento fatorial em ensaios laboratoriais, diversos trabalhos vêm aplicando-o, como, Alves *et al*. (2016), Elmahdy *et al*. (2007a), Elmahdy *et al*. (2007b), El-Midany e Arafat (2016), Guimarães *et al*. (2004), além do trabalho de El-Midany (2004), cuja presente pesquisa se apoiou.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolver o presente trabalho foi utilizado o método hipotético-dedutivo, visto que o estudo pretende resolver um problema enfrentado há anos por mineradoras de fosfato brasileiras e estrangeiras. E para isso a proposta se baseou em situações de causa e efeito, ou seja, através de uma hipótese o trabalho procurou encontrar uma solução para o problema, manipulando variáveis e analisando os resultados. Assim, para avaliar a flotação reativa como alternativa para a concentração de minérios fosfáticos ricos em carbonatos, a pesquisa caracterizou-se como aplicada, exploratória, explicativa de caráter preponderante quantitativo e de procedimentos experimentais, apoiados em uma pesquisa bibliográfica. Quanto aos campos da ciência, ele pode ser classificado em multi e interdisciplinar, pois além da necessidade de conhecimentos em outras áreas (multidisciplinar), a complexidade do problema exige que estas disciplinas estejam interligadas no sentido de corroborar com as hipóteses elencadas.

3.1 Materiais

Para realização da pesquisa foi empregado o minério fosfático rico em carbonatos, proveniente de Patrocínio (MG).

Para avaliar o meio ácido foram adotados o ácido sulfúrico P.A.- A.C.S. (Para Análise com especificação conforme American Chemical Society, 95-97% e densidade 1,835 g/ml), ácido cloroacético P.S. (Para síntese, 99%), ambos fornecidos pela Alphatec, e ácido fosfórico P.A. – A.C.S (85%) fabricado pela Dinâmica. Como agente recobridor foram analisados o álcool polivinílico (PVA), fornecido pela Sigma Aldrich (Peso molecular igual a 130.000 e 99% hidrolisado) e o lauril sulfato de sódio (28% de teor de sólidos).

Para ilustrar a reação entre os carbonatos e o ácido durante a análise mineralógica em estereomicroscópio, utilizou-se o ácido clorídrico 50% (m/m).

3.2 Procedimentos Metodológicos

A fim de facilitar o entendimento das etapas de preparação da amostra, bem como dos ensaios de flotação, que serão explanados neste capítulo, os fluxogramas expostos nas Figuras 10 e 11 foram elaborados.

Figura 10 - Fluxograma das etapas de preparação da amostra

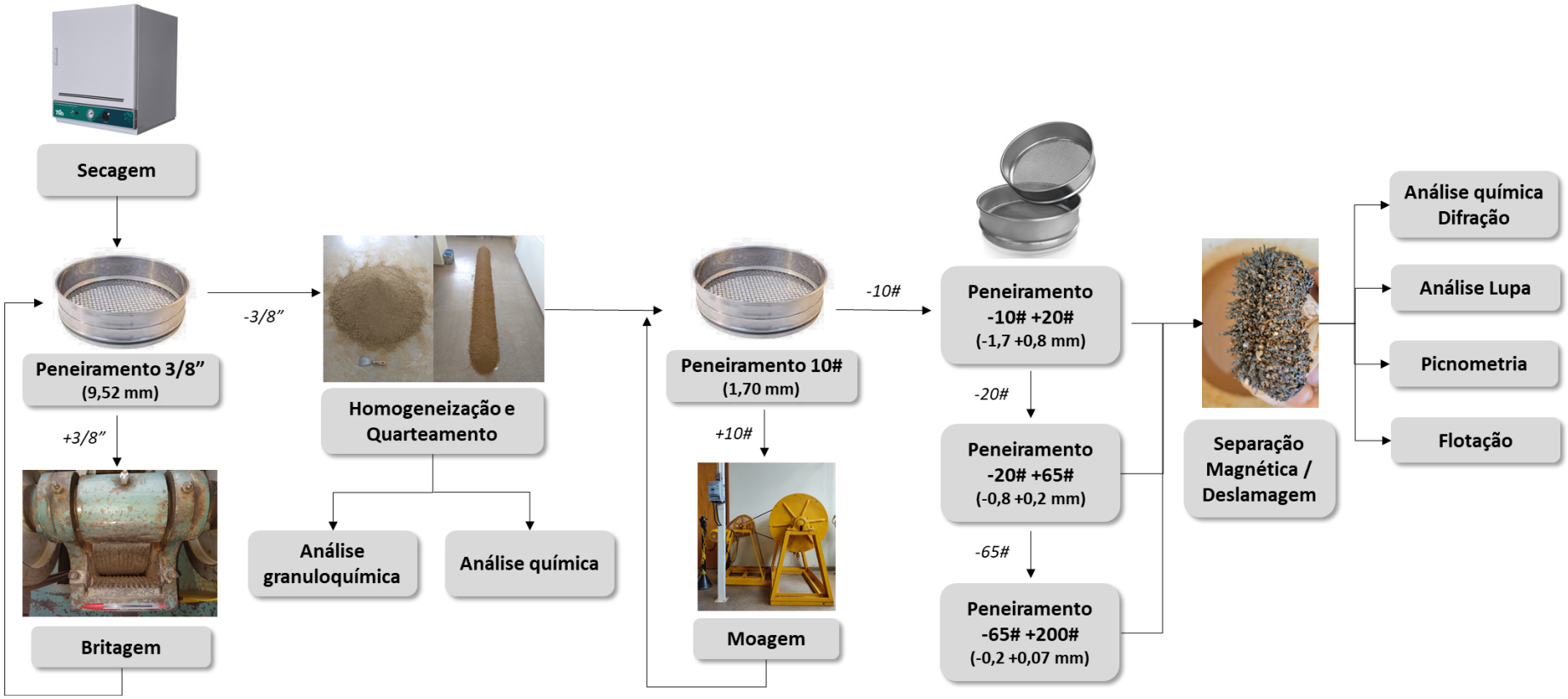
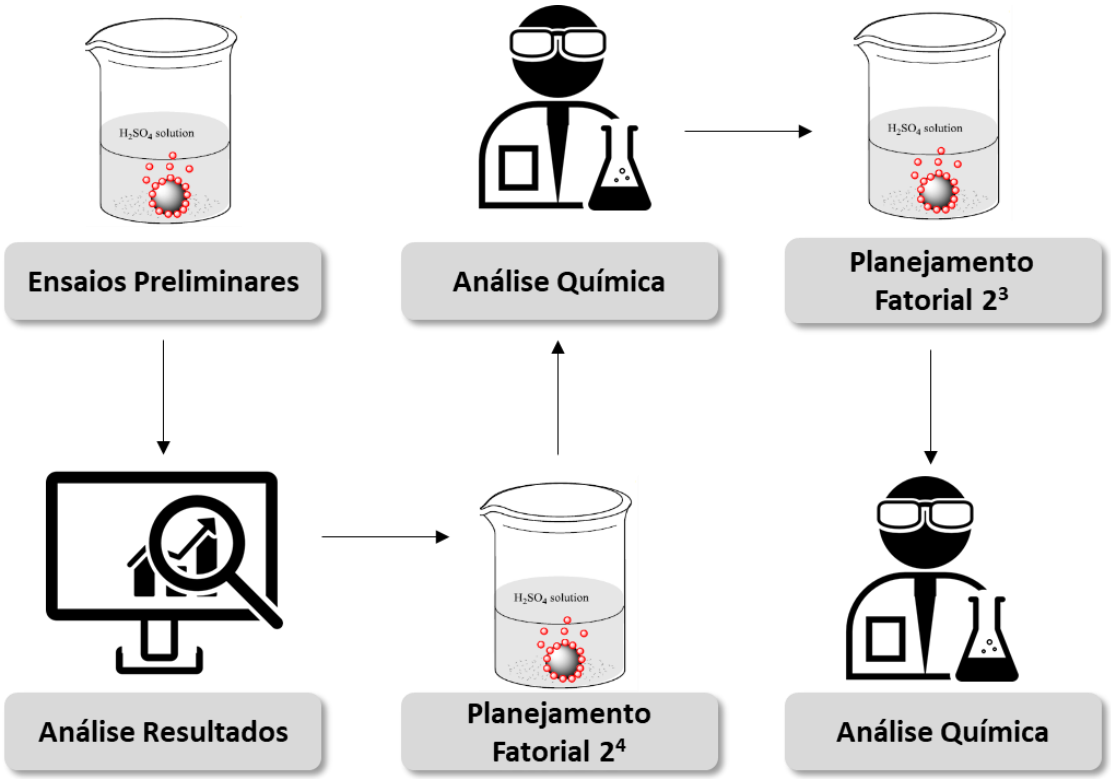


Figura 11 - Fluxograma da etapa de flotação



3.2.1 Preparação das amostras

O minério foi inicialmente seco à 100 ºC durante aproximadamente 36 h por apresentar-se extremamente úmido com a presença de grumos, uma vez que a coleta foi realizada durante um período chuvoso. As amostras foram pesadas antes e após a secagem para a determinação de suas umidades em base seca, conforme a equação 1.

$$UBS = \frac{(Massa\ úmida - Massa\ seca)}{Massa\ seca}\ x\ 100 \qquad [1]$$

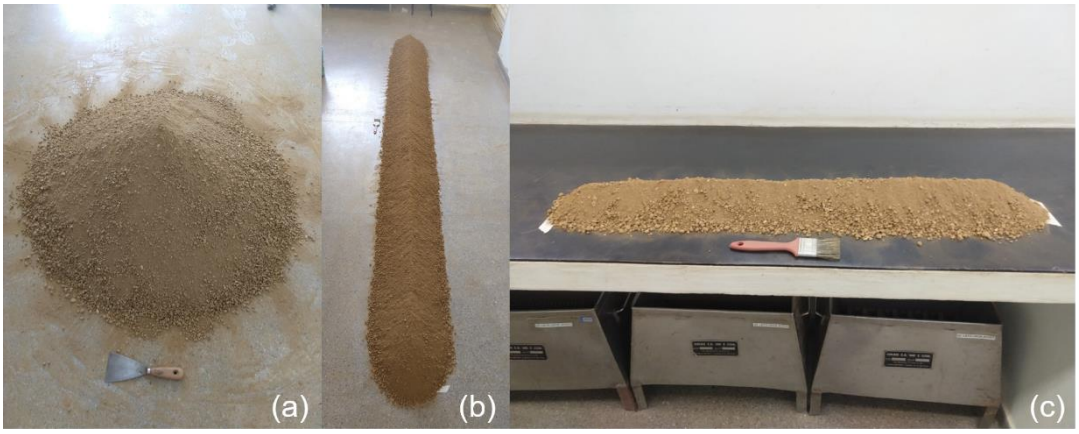
Após o processo de secagem, selecionou-se a peneira com malha 3/8” (9,52 mm) para classificar o minério devido à sua proximidade com a abertura na posição aberta (APA) da mandíbula do britador, que corresponde a ½” (12,7 mm). O material retido foi então submetido à britagem no britador de mandíbulas com um eixo, tipo Dodge. O produto britado retornou à etapa de peneiramento e o retido remanescente foi fragmentado em um gral (almofariz) com pistilo de porcelana até que sua granulometria se tornasse menor que 9,52 mm (Figura 12).

Figura 12 - Britagem (a) APA do britador; (b) Minério antes da britagem; (c) Minério britado

Após à etapa de redução granulométrica o minério foi homogeneizado através de uma pilha cônica utilizando enxada, totalizando 6 ciclos. Na

sequência, uma pilha alongada contendo 4 m de comprimento foi produzida com o material homogeneizado. Cerca de 10% do comprimento da pilha foi então removido de cada lado e retomado. Em seguida, dois cortes foram realizados na pilha, obtendo-se cerca de 3 kg que formaram uma segunda pilha alongada de 1 metro de comprimento. Da mesma forma, 10% do seu comprimento foi removido em cada extremidade da pilha e retomado para que então fossem retiradas alíquotas de 500 g para realização de análise granuloquímica e química (Figura 13).

Figura 13 - Homogeneização e Quarteamento (a) Pilha cônica; (b) Pilha alongada de 4 m; (c) Pilha alongada de 1 m



De acordo com El-Midany (2004) e El-Shall *et al*. (2006) o valor ideal de granulometria para realização da flotação reativa corresponde à faixa entre 1 e 2 mm. Nesse sentido, o minério foi peneirado a seco em malha de 10# (1,70 mm) por apresentar abertura mais próxima ao valor encontrado na literatura. Enquanto o passante se revelou com granulometria máxima desejada, o retido foi moído a seco no moinho de bolas com auxílio de carga moedora de porcelana com diâmetro máximo de cerca de 2,5 cm (Figura 14). Um fator de enchimento de 50% com rotação de 33 rpm, foi adotado, trabalhando-se dessa forma, com cerca de 60% da velocidade crítica do moinho (56 rpm).

Figura 14 - Moagem (a) Moinho; (b) Carga moedora; (c) Minério +10#; (d) Minério -10#

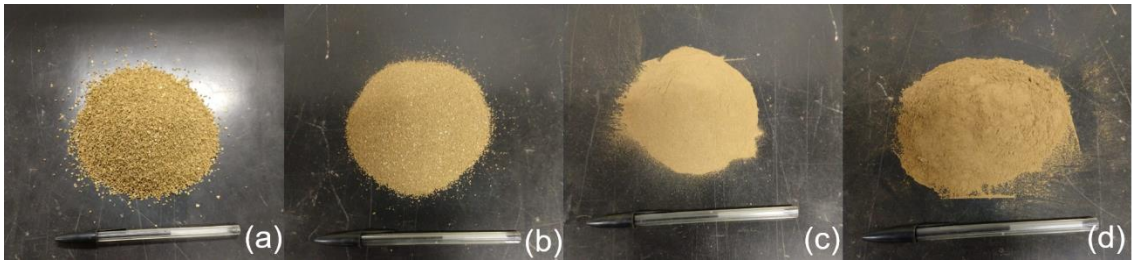
Conforme a Tabela 3, foram realizadas quatro etapas de moagem. A primeira foi realizada com cerca de 30 kg da massa de minério em um tempo de aproximadamente 3 min. Sendo este tempo determinado de forma a minimizar a produção de finos. Em seguida, o material retido em 10#, após a primeira moagem, somado à massa não moída no primeiro estágio, foram moídos desta vez durante 1 min, buscando a minimização dos finos. Entretanto, após a segunda moagem, ainda se obteve quase 20 kg de minério com granulometria superior a 10#, o que nos levou a aumentar o tempo de moagem para 9 min. Após o terceiro estágio, haviam ainda quase 11 kg de minério com granulometria superior a 10#. Optou-se, portanto em realizar mais uma etapa de moagem por 17 min, obtendo-se no final uma massa de retido de aproximadamente 7,54 kg. Após verificar que a massa do retido não variou de forma significativa, decidiu-se pelo descarte da massa final do retido (7,54 Kg), ao invés de realizar outra etapa de moagem, uma vez que uma nova etapa elevaria muito o tempo de moagem e consumiria mais energia.

Tabela 3 - Moagem do minério

Massa (kg)	Tempo (min)	-10# (kg)	+10# (kg)
1ª Moagem			
30,28	3	17,99	11,44
2ª Moagem			
30,44	1	10,77	19,84
3ª Moagem			
19,84	9	8,84	10,80
4ª Moagem			
10,80	17	3,36	7,54

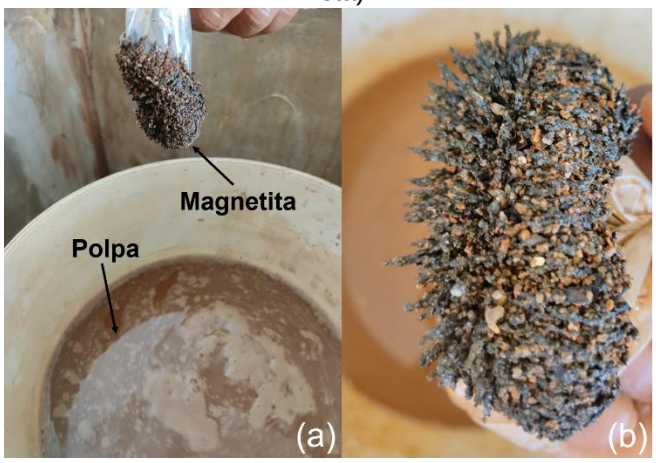
A etapa posterior consistiu no peneiramento a seco do minério em três faixas granulométricas -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm), -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm), -65# +200# (-0,210 mm +0,074 mm) e -200#, conforme mostra a Figura 15.

Figura 15 - Frações granulométricas (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#



Após ser classificado granulometricamente, o minério foi submetido à separação magnética a úmido empregando imã de mão de tamanhos variados entre 2 e 8 cm para remoção da magnetita (mineral ferromagnético, fortemente atraído por campos magnéticos). Um balde de capacidade de 18 litros de polpa e 30% de sólidos, foi utilizado. A polpa foi homogeneizada manualmente até que os sólidos se encontrassem em suspensão, e, com a ajuda de um imã envolto por uma embalagem plástica, a magnetita foi retirada (Figura 16). Na sequência, a fração não magnética foi deslamada utilizando-se a malha inferior da correspondente faixa granulométrica (20, 65 e 200#), em água da torneira. A peneira foi posicionada acima do balde e logo abaixo da torneira. Aos poucos o minério foi adicionado sobre a malha com o auxílio de um béquer para ser “lavado” pela água corrente e abundante da torneira, até que a mesma se tornasse límpida. Por fim, os produtos magnéticos, não magnéticos e finos foram secos na estufa à 100 ºC por aproximadamente 24 h.

Figura 16 - Separação Magnética (a) Produtos; (b) Rejeito Magnético (Partículas de magnetita mista)

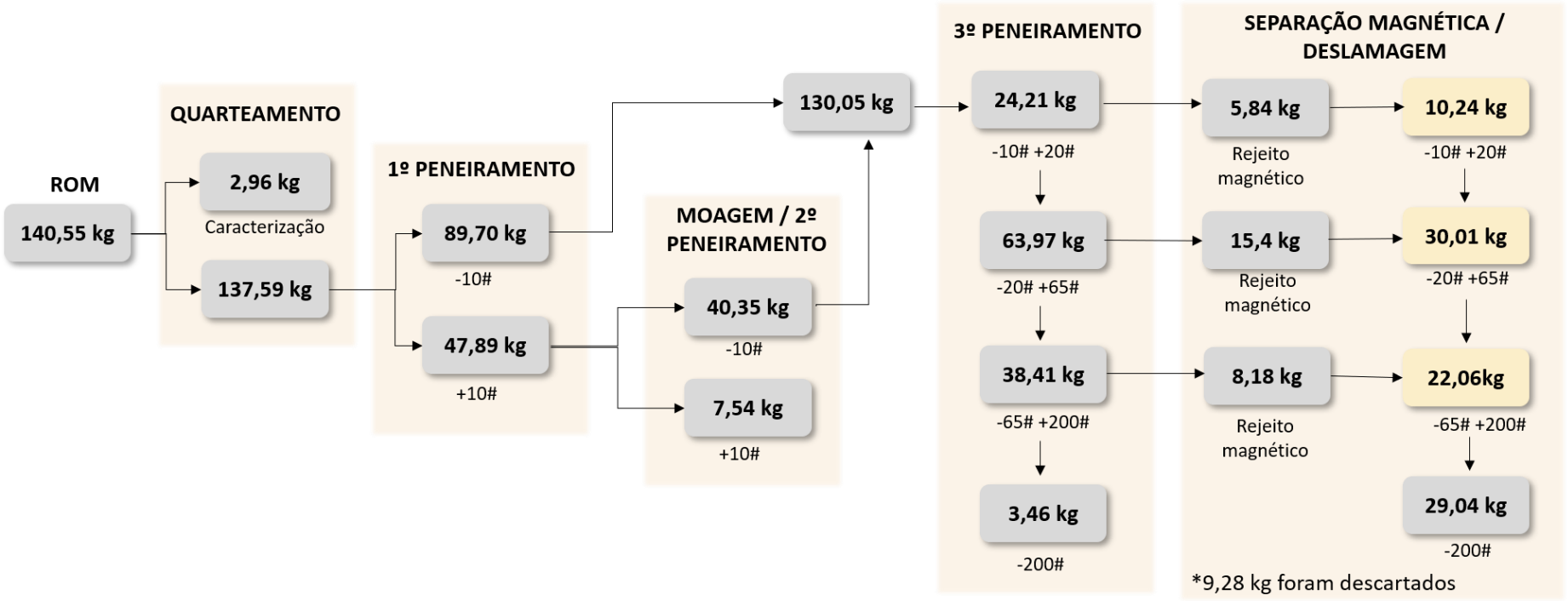


Após a execução da etapa de separação magnética e deslamagem, foram retiradas alíquotas de cada fração granulométrica, de cerca de 50 g, para determinação da densidade relativa dos sólidos, análise química por Fluorescência de raios-X e análise mineralógica via Estereomicroscópio e Difração de Raios-x. Após essa etapa concluída os testes de flotação foram iniciados.

3.2.2 Balanço de Massa

A partir de uma alimentação de 140,55 kg de amostra de minério seco, cerca de 3 kg foi removida para a realização das análises granuloquímica e química. O restante da massa, aproximadamente 138 kg, alimentou a primeira etapa de peneiramento na malha de 10# (1,70 mm). Por se tratar de um minério intemperizado, cerca de 65% da massa já se encontrava na granulometria desejada. Enquanto, aproximadamente 90 kg estavam coerentes com a granulometria buscada (abaixo de 10#), 48 Kg tiveram de ser moídos, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 - Balanço de massa



Toda a fração mássica de minério inferior a 10# (130,05 kg) alimentou a etapa do terceiro peneiramento para a obtenção de 3 (três) faixas granulométricas distintas, obtendo-se cerca de 24, 64 e 38 kg para as frações -10# +20#, -20# +65# e -65# +200#, respectivamente, e 4 kg de passante na malha de 200#. Após a realização da separação magnética seguida da deslamagem empregando cada fração, obteve-se uma massa final de cerca de 10, 30 e 22 kg para as malhas de -10# +20#, -20# +65# e -65# +200#, respectivamente, conforme mostra a Figura 17. Também foram obtidos 29 kg de rejeito magnético e 33 kg de minério total inferior à 200#. Devido a outro trabalho de pesquisa estar sendo realizado no laboratório ao mesmo tempo da realização deste, houve um problema de contaminação de um dos baldes onde estava sendo realizada a deslamagem do minério. Portanto, optou-se por descartar cerca de 9 kg de minério, de modo a não prejudicar a pesquisa.

3.2.3 Caracterização das amostras

Nesta etapa são descritas as técnicas utilizadas para caracterização das amostras.

3.2.3.1 Análise Granulométrica e Química

Após a britagem da amostra, que objetivou a redução granulométrica das partículas que dificultariam a execução de uma adequada homogeneização e quarteamento do minério, uma alíquota representativa de cerca de 3 Kg foi enviada para realização de análise química e granuloquímica.

Para obtenção dos resultados de granuloquímica, a amostra foi primeiramente peneirada à úmido, nas malhas 10# (1,70 mm), 14# (1,19 mm), 20# (0,84 mm), 28# (0,6 mm), 35# (0,42 mm), 48# (0,3 mm), 65# (0,21 mm), 100# (0,15 mm), 150# (0,106 mm), 200# (0,075 mm), 270# (0,053 mm), 325# (0,045 mm) e 400# (0,038 mm). Posteriormente a massa retida em cada peneira foi pulverizada a fim de se tornar menor que 150# (0,106 mm) e analisada via Fluorescência de Raio-X no equipamento Spectrus Panalytical modelo Axios Fast. Para realizar este ensaio, 0,5 g de amostra foi fundida empregando tetraborato de sódio e iodeto de potássio como fundentes para produção de uma pastilha, que posteriormente foi analisada. Aqui o objetivo foi determinar

qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes nas amostras. A técnica se baseia na excitação das amostras por um feixe de raios X e na quantificação da energia emitida (Fluorescência de Raio-X) pela sua superfície (OLIVEIRA; ALCOVER NETO, 2017).

A alimentação dos testes de flotação bem como os concentrados produzidos nos ensaios do planejamento fatorial, também foram pulverizados e analisados por Fluorescência de Raio-X.

3.2.3.2 Análise Mineralógica

A fim de determinar a mineralogia das frações granulométricas -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm), -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm), -65# +200# (-0,210 mm +0,074 mm) e -200# (-0,074 mm) foram realizadas análises em estereomicroscópio no Laboratório de Mineralogia e Petrografia do CEFET/MG unidade Araxá, enquanto a Difração de Raios-x foi realizada no Laboratório de Engenharia Química 1, do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES-ES).

O ensaio de Difração de Raios-x (DRX) possibilita a identificação do mineral por meio da sua estrutura cristalina. Um feixe de raios-x incide no plano cristalino e é espalhado com um certo ângulo em relação ao plano atômico. Cada material produz um espectro com posição e intensidade diferenciada. Seus resultados são apresentados em difratograma, onde o eixo x corresponde ao ângulo 2θ, e o eixo y mostra a intensidade dos picos difratados (NAPOLITANO *et al*. 2007).

Para realização do ensaio de DRX, as amostras foram pulverizadas em almofariz e pistilo de ágata até atingir a granulometria 100% abaixo de 200# (0,074 mm). Os picos avaliados variaram entre 20 e 40º (2θ), com passo igual a 0,02 e taxa de varredura de 2θ/min.

3.2.3.3 Picnometria

Para completar a caracterização das amostras que alimentaram a flotação, estas também tiveram suas densidades relativas determinadas através da técnica de picnometria. O procedimento seguiu a metodologia descrita por Sampaio e Silva (2007). Primeiro foi pesado o picnômetro vazio, limpo e seco (A1). Em seguida, o mesmo foi preenchido com água até transbordar. A água excedida na parte externa do picnômetro foi seca e o conjunto pesado (A4). Após

secar o picnômetro internamente, amostra de minério foi colocada em seu interior e então o novo conjunto (A2) foi pesado. Por fim, o volume do picnômetro foi preenchido com água (A3). Os valores obtidos foram inseridos na equação 2 para calcular a densidade dos sólidos.

$$ds = \frac{A2-A1}{(A4+A2)-(A1+A3)} \quad [2]$$

3.2.4 Ensaios de Flotação Reativa

Neste tópico serão descritas as etapas de flotação reativa, divididas entre os estágios de flotação preliminares e ensaios segundo planejamento fatorial.

3.2.4.1 Ensaios preliminares de flotação

Conforme o trabalho de El-Shall *et al*. (2006), a granulometria ideal a ser empregada na flotação reativa corresponde à fração entre 1 e 2 mm. No entanto, devido a utilização de um minério intemperizado, a granulometria é predominantemente mais fina. Assim, para verificar inicialmente quais frações granulométricas responderiam à técnica de flotação reativa, ensaios preliminares com as frações -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm), -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm) -65# +200# (-0,210 mm +0,074 mm) e -200# (-0,074 mm) foram realizados com a presença de ácido sulfúrico (3% v/v) e álcool polivinílico 1% (m/v). Estes reagentes e concentrações foram baseados nos resultados obtidos por El-Midany (2004) e determinados pelo autor como ideais. Neste momento as 4 frações granulométricas foram avaliadas por ainda não se ter os resultados de Difração de Raios-X. Portanto não se sabia em quais delas se encontravam preferencialmente concentrados os carbonatos.

Durante a realização dos ensaios preliminares, as partículas minerais seriam primeiramente condicionadas na solução de PVA, com 70% de sólidos, durante 20 min em agitador magnético a 300 rpm, conforme o trabalho de El-Midany (2004). Entretanto, devido à elevada viscosidade da polpa e dificuldade de agitação em agitador magnético, optou-se por trabalhar com 30% de sólidos, para promover o adequado condicionamento das partículas minerais. As massas de minério e PVA estão inseridas na Tabela 4. Na sequência o excesso de PVA

foi removido e os minerais foram transferidos para um béquer de 600 ml, preenchido com 400 ml de solução de ácido sulfúrico 3% (v/v). Empregou-se uma massa de minério suficiente apenas para formar uma monocamada no fundo do béquer de 600 ml. Neste primeiro momento, as partículas flotadas não foram pesadas e analisadas, visto que o objetivo foi determinar as condições operacionais ideais para realização dos testes do planejamento fatorial.

Tabela 4 - Massa de sólidos e PVA para avaliação das faixas granulométricas

Granulometria	Massa sólidos (g)	Massa PVA (g)
-10# +20#	4,64	10,83
-20# +65#	6,96	16,24
-65# +200#	2,04	4,76
-200#	5,68	13,25

Posteriormente, por notar que as partículas estavam com dificuldade para vencer a pressão exercida pela coluna de ácido e flotar, optou-se por reduzir o volume de ácido sulfúrico de 400 para 100 ml, ainda empregando o béquer de 600 ml. Após verificar que com 1% (m/v) de PVA, as frações -65# +200# e -200# flocularam, optou-se por realizar ensaios apenas com as faixas mais grossas, iguais a -10# +20# e -20# +65#. Desta forma, para investigar se o aumento da concentração do polímero traria alguma mudança na qualidade e volume das bolhas geradas, os próximos testes preliminares foram realizados com solução de ácido sulfúrico 3% (v/v), com soluções de PVA com 1 e 3% (m/v). Nestes ensaios também não foram coletados e pesados os flotados, apenas avaliados através de checagem visual. As tabelas 5 e 6 mostram as massas de sólidos e PVA utilizadas. As condições de condicionamento adotadas foram as mesmas da bateria de testes anterior.

Tabela 5 - Teste com 3% (v/v) H_2SO_4 e 1% (m/v) PVA

Granulometria	Massa sólidos (g)	Massa PVA (g)
-10# +20#	8,22	19,18
-20# +65#	4,37	10,20

Tabela 6 - Teste com 3% (v/v) H_2SO_4 e 3% (m/v) PVA

Granulometria	Massa sólidos (g)	Massa PVA (g)
-10# +20#	7,15	16,68
-20# +65#	4,30	10,03

Embora no trabalho de doutorado de El-Midany (2004), o autor tenha verificado que a secagem do PVA durante o período de 2 horas não tenha sido uma variável significativa para os resultados da flotação, optou-se por também avaliar a secagem do polímero, a fim de verificar se a formação de um filme seco geraria uma bolha estável. Entretanto, nesse trabalho, após o condicionamento das partículas com PVA 1% (m/v), avaliou-se a secagem depois de corridas 24 horas em temperatura ambiente. Para isto, as partículas das 4 frações granulométricas foram condicionadas durante 20 min em agitador magnético a 300 rpm. A flotação foi conduzida com 100 ml de ácido sulfúrico 3% (v/v) em béquer de 600 ml de volume.

Prosseguindo na etapa de flotação preliminar, como alternativa econômica ao PVA, buscou-se avaliar o lauril sulfato de sódio, embasando-se nos ensaios também realizados por El-Midany (2004), que mostrou que os reagentes dodecil sufato de sódio (também conhecido como lauril sulfato de sódio) e dodecil sulfonato de sódio também tiveram bons desempenhos. Assim, foram testadas as concentrações de 1 e 3% (m/v) de lauril sulfato de sódio em conjunto com ácido sulfúrico 3% (v/v) na flotação da faixa -10# +20#. A faixa mais grossa foi avaliada preliminarmente para verificar a possibilidade de encontrar resultados promissores para depois avaliar também as faixas mais finas. Para isto as partículas foram condicionadas nas mesmas condições empregadas com o PVA, sendo que os testes também foram conduzidos em béqueres de 600 ml, com uma quantidade de minério suficiente apenas para formar uma camada única em seu fundo.

Outro estudo de reagentes também foi conduzido, conforme a proposta principal do trabalho, em que ácido cloroácetico foi investigado como uma alternativa ambiental ao ácido sulfúrico. Assim, avaliou-se a concentração de 3% (m/v) de ácido cloroacético com 1% (m/v) de PVA na flotação das faixas -10# +20# e -20# +65#. Nestes ensaios, o procedimento de condicionamento do PVA foi mantido (30% de sólidos e agitação de 300 rpm durante 20 min), empregando-se 100 ml de ácido em béquer de 600 ml. Utilizou-se a mesma quantidade de minério dos ensaios anteriores. Os valores das massas empregadas são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Massas para os testes de avaliação do ácido cloroacético

Granulometria	Massa sólidos (g)	Massa PVA (g)
-10# +20#	10,47	24,43
-20# +65#	6,86	16,00

Em uma segunda etapa, elevou-se a concentração do ácido cloroacético para 5 e 10%, comparando os resultados encontrados com aqueles obtidos com ácido sulfúrico nas mesmas concentrações, fixando-se a concentração do PVA em 1% (m/v). Embora a fração -65# +200# tenha floculado em ensaios anteriores, com a elevação da concentração do ácido, e também por ser uma fração com elevada massa, optou-se por avaliar as 3 primeiras faixas granulométricas (-10# +20#, -20# +65# e -65# +200#). A Tabela 8 mostra os valores das massas de minério e PVA para cada teste realizado.

Tabela 8 - Resultados encontrados para as massas de minério e PVA em função das concentrações de 5 e 10% (v/v) de ácidos sulfúrico e cloroacético

Granulometria	Ácido	Concentração ácido (%)	Massa sólidos (g)	Massa PVA (g)
-10# +20#	Sulfúrico	10	8,21	19,16
-10# +20#	Sulfúrico	5	7,04	16,43
-10# +20#	Cloroacético	10	8,03	18,74
-10# +20#	Cloroacético	5	7,58	17,69
-20# +65#	Sulfúrico	10	4,82	11,25
-20# +65#	Sulfúrico	5	4,04	9,43
-20# +65#	Cloroacético	10	4,44	10,36
-20# +65#	Cloroacético	5	3,86	9,01
-65# +200#	Sulfúrico	10	5,76	13,44

El-Midany (2004) traz como alternativa ao condicionamento das partículas, o uso do borrifador preenchido com solução de PVA. Assim também buscou-se avaliar esta opção no condicionamento das frações -10# +20# e -20# -65#. Para isto foi empregado 100 ml de solução de ácido sulfúrico 10% (v/v) em béquer de 600 ml de volume. Solução de 1% (m/v) de PVA foi utilizada e borrifada nas partículas no interior do próprio béquer, até que ficassem umedecidas. Os resultados destes testes foram então comparados com os resultados obtidos empregando-se o agitador magnético em 300 rpm com 30% de sólidos durante 20 min de agitação.

Buscando-se um outro ácido alternativo, também foram conduzidos ensaios com ácido fosfórico e uma mistura com 50% de ácido fosfórico com 50% de ácido sulfúrico. As partículas foram condicionadas borrifando-se a solução de 1% (m/v) de PVA. Foram utilizados 100 ml de soluções ácidas nas concentrações de 10% (v/v) nas faixas granulométricas de -10# +20# e -20# +65#.

Para delimitação dos limites de concentração do PVA para os ensaios de Planejamento Fatorial, a concentração de 0,5% (m/v) de PVA empregando 10% (v/v) de ácido fosfórico (100 ml) nas faixas -10# +20# e -20# +65#, foi avaliada.

A Tabela 9 resume todos os estágios preliminares de flotação.

Tabela 9 - Resumo dos ensaios preliminares

1º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65# -65# +200# -200#	400 ml	3% (v/v)	H_2SO_4	1% (m/v)	PVA	Agitador magnético

2º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65#	100 ml	3% (v/v)	H_2SO_4	1 x 3%(m/v)	PVA	Agitador magnético

3º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65# -65# +200# -200#	100 ml	3% (v/v)	H_2SO_4	1% (m/v)	PVA	Agitador magnético com posterior 24 h de secagem

4º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20#	100 ml	3% (v/v)	H_2SO_4	1 x 3% (m/v)	Lauril Sulfato de Sódio	Agitador Magnético

5º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65#	100 ml	3% (m/v)	Ácido Cloroacético	1% (m/v)	PVA	Agitador Magnético

6º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65# -65# +200#	100 ml	5 e 10% (v/v)	Ácido Cloroacético x H_2SO_4	1% (m/v)	PVA	Agitador Magnético

7º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65#	100 ml	10% (v/v)	H_2SO_4	1% (m/v)	PVA	Borrifador x Agitação Magnética

8º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65#	100 ml	10% (v/v)	H_3PO_4 x H_3PO_4/ H_2SO_4	1% (m/v)	PVA	Borrifador

9º Ensaio						
Granulometria	**Volume de ácido**	**Concentração de ácido**	**Tipo de ácido**	**Concentração de agente recobridor**	**Tipo de agente recobridor**	**Condicionamento**
-10# +20# -20# +65#	100 ml	10% (v/v)	H_3PO_4	0,5% (m/v)	PVA	Borrifador

3.2.4.2 Ensaios de flotação - Planejamento Fatorial

Após a determinação das frações granulométricas condizentes com a técnica de flotação reativa, testes em vidrarias de 100 ml de volume útil, seguindo um planejamento fatorial fracionado 2^4 com duplicata foram realizados, com o objetivo de se verificar as variáveis significativas ao processo de flotação.

As variáveis estudadas foram a granulometria (-10# +20# e -20# +65#), tipo de ácido (sulfúrico e fosfórico), concentração de ácido 5 e 10% (v/v) e concentração do PVA 0,5 e 1% (m/v). O PVA foi utilizado como único agente recobridor, visto o baixo desempenho do lauril sulfato de sódio nas etapas anteriores. Para a consecução dos testes, o condicionamento do minério foi realizado borrifando PVA nas partículas até que ficassem umedecidas. A flotação foi conduzida em vidraria empregando-se 100 ml de solução ácida e massa de minério suficiente para formar uma monocamada no fundo do recipiente. Para a fração -10# +20# foram utilizadas 5,4 g, enquanto para a fração -20# +65# foram empregadas 4,5 g. Os flotados e afundados foram removidos e lavados com água destilada após cada teste e filtrados em filtro de papel, com cerca de 20 µm. Na sequência, os produtos foram secos naturalmente para minimizar possíveis reações que ainda poderiam ocorrer entre o ácido e as partículas, caso fossem secos em estufa. Os afundados foram pulverizados em almofariz e pistilo de porcelana até atingir a granulometria 100 % abaixo de 150# e encaminhados em seguida para análise química via Fluorescência de Raios-X. Os estudos seguiram o planejamento mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Planejamento Fatorial 2^4

Teste	Granulometria	Ácido	Conc. ácido (%)	Conc. PVA (%)
1	-10#+20#	Sulfúrico	5	0,5
2	-20#+65#	Sulfúrico	5	0,5
3	-10#+20#	Fosfórico	5	0,5
4	-20#+65#	Fosfórico	5	0,5
5	-10#+20#	Sulfúrico	10	0,5
6	-20#+65#	Sulfúrico	10	0,5
7	-10#+20#	Fosfórico	10	0,5

8	-20#+65#	Fosfórico	10	0,5
9	-10#+20#	Sulfúrico	5	1
10	-20#+65#	Sulfúrico	5	1
11	-10#+20#	Fosfórico	5	1
12	-20#+65#	Fosfórico	5	1
13	-10#+20#	Sulfúrico	10	1
14	-20#+65#	Sulfúrico	10	1
15	-10#+20#	Fosfórico	10	1
16	-20#+65#	Fosfórico	10	1

Após a determinação das variáveis significativas, com o auxílio da ferramenta estatística Minitab® 18.1, outro planejamento fatorial foi realizado para refinamento dos resultados. Objetivando uma obtenção de maior massa dos produtos, os testes foram realizados em vidrarias com maiores volumes, empregando-se 370 ml de solução ácida. Nestes ensaios fixou-se a granulometria em -10# +20#.

Na segunda etapa dos testes seguiu-se o planejamento fatorial 2^3 com duplicata. As variáveis estudadas foram tipo de ácido (sulfúrico e fosfórico), concentração de ácido 12 e 18% (v/v) e concentração de PVA 3 e 5% (m/v), conforme Tabela 11. As massas foram fixadas em 40 g.

Tabela 11 - Segundo Planejamento Fatorial

Teste	Ácido	Conc. Ácido (%)	Conc. PVA (%)
1	Sulfúrico	12	3
2	Fosfórico	12	3
3	Sulfúrico	18	3
4	Fosfórico	18	3
5	Sulfúrico	12	5
6	Fosfórico	12	5
7	Sulfúrico	18	5
8	Fosfórico	18	5

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as etapas de preparação, concentração e caracterização das amostras, serão apresentados neste capítulo, tanto os resultados obtidos, quanto as suas discussões.

4.1 Secagem

As amostras de minérios foram pesadas antes de sua preparação. O resultado foi uma massa total de aproximadamente 162,17 kg. Após o processo de secagem a massa foi reduzida para aproximadamente 140,55 kg. A diferença de valores foi devido a massa de água presente, cerca de 21,62 kg.

O valor encontrado para a umidade (base seca), utilizando-se a Equação 1, apresentada no capítulo 3, foi de cerca de 15,38%, considerado normal pela indústria mineral de fosfato.

4.2 Análise Química e Granuloquímica do *Run of Mine* (ROM)

Objetivando confirmar a alta concentração de carbonatos na amostra de minério empregada, bem como identificar alguma concentração preferencial por faixas granulométricas, a análise química da amostra global e a sua granuloquímica foram realizadas.

A análise química da amostra britada de minério fosfático, apresentada na tabela 12, mostra que o minério possui teores de 9,96% de P_2O_5, 20,79% de CaO e 9,43% de MgO. A relação CaO/P_2O_5 encontrada foi de 2,09%. Estes valores nos levam a concluir que o teor de MgO e a relação CaO/P_2O_5, se encontram acima do limite estipulado pela indústria de fertilizantes, que adotam valores menores que 1% e 1,6 para MgO e para a relação CaO/P_2O_5, respectivamente (OLIVEIRA, 2007). Portanto, infere-se que o minério empregado no estudo seja rico em carbonatos (calcita e dolomita), permitindo assim que a técnica de flotação reativa seja empregada. Mas esta observação precisa ser validada através de análises de Difração de Raio-X.

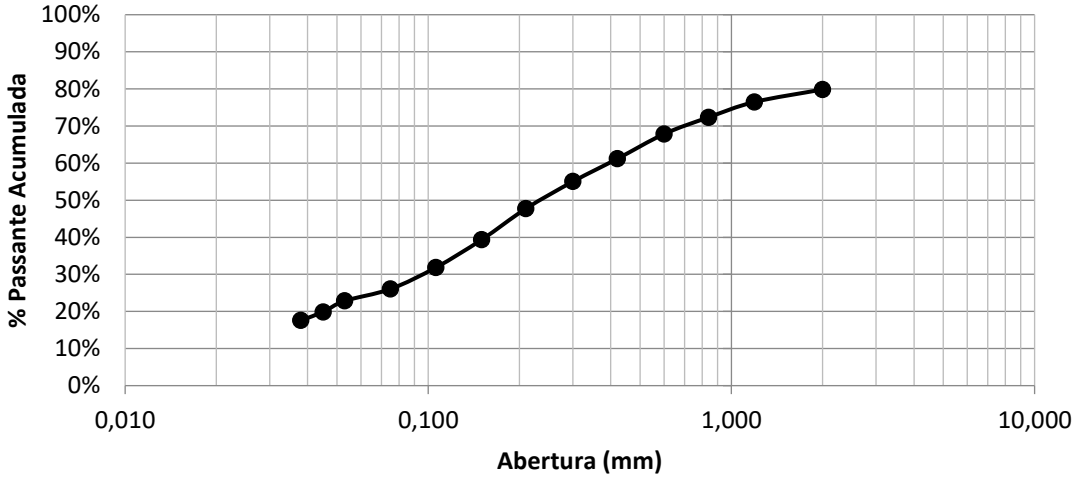
Tabela 12 - Análise química da amostra global de minério fosfático

Óxido	Teor (%)
P_2O_5	9,96
CaO	20,79
Fe_2O_3	18,23
SiO_2	23,48
Al_2O_3	2,4
MgO	9,43
$BaSO_4$	<0,10
TiO2	5,8
BaO	0,18
Nb_2O_5	0,22
CeO_2	-
CaO/P_2O_5	2,09

Segundo Grasso (2015), o município de Catalão (GO), conta com uma jazida de minério fosfático, que em função da sua composição, pode ser classificado como sílico-carbonatado, micáceo, micáceo oxidado, e oxidado. O minério fosfático sílico-carbonatado é composto por calcita, dolomita, apatita, flogopita, magnetita, ilmenita, perovskita, e pequenas quantidades de vermiculita, óxidos/hidróxidos de ferro e argilominerais. É caracterizado quimicamente por teores de P_2O_5 maiores que 5%, MgO maiores que 6%, e relação CaO/P_2O_5 maior ou igual a 1,6 (GRASSO, 2015). Assim, pode-se concluir que o minério empregado no presente trabalho também pode ser classificado como fosfático sílico-carbonatado, devido aos altos teores de MgO e elevada relação CaO/P_2O_5.

Após a realização da análise granulométrica, com as respectivas massas retidas, seguido dos cálculos da massa passante acumulada de cada malha, a curva granulométrica correspondente foi plotada e apresentada na Figura 18.

Figura 18 - Curva granulométrica da amostra britada



De acordo com a Figura 18, nota-se que 80% das partículas apresentaram granulometrias inferiores à 2 mm, enquanto cerca de 75% tiveram tamanhos abaixo de 1 mm. Portanto, após a britagem, somente 5% delas estavam na faixa ideal para realização do processo de flotação reativa, conforme especificação de El-Shall *et al*. (2006). Isso já era esperado, uma vez que se trata de uma amostra intemperizada, portanto naturalmente mais fina.

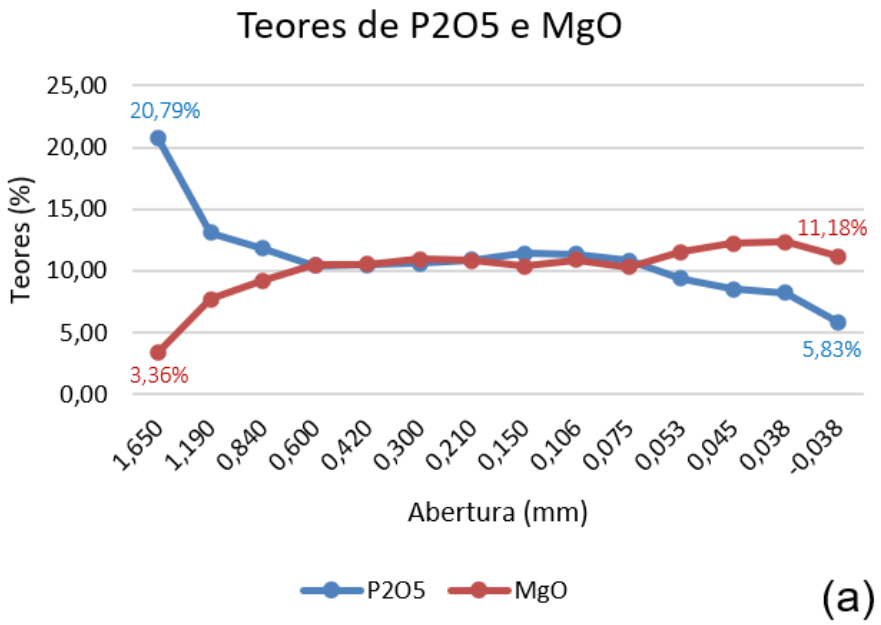
Com relação à análise granuloquímica, mostrada na Tabela 8 e representada nos gráficos das Figuras 19 e 20, percebe-se que o teor de P_2O_5 diminui com a redução da granulometria, passando de 20,79%, na faixa de 10# (1,70 mm), para 5,83%, na fração menor que 400# (0,038 mm). Com relação à distribuição por faixa granulométrica do minério (Figura 20), 35% do P_2O_5 se encontram presentes na faixa mais grossa (1650 µm), enquanto 9% está presente nas lamas (-38 µm). Comportamento similar foi verificado para os teores de CaO, como já esperado, visto que a apatita apresenta cálcio em sua composição. O contrário foi apurado para o MgO, que aumentou os valores de seus teores, passando de 3 para 11%, quando a granulometria do minério foi reduzida. O óxido de magnésio se encontra presente nas lamas com distribuição de cerca de 21%, conforme Figura 20, e permanece presente em todas as faixas com teores acima do limite estipulado como o ideal pela indústria (1%). Estes resultados inferem a presença de dolomita em todas as faixas granulométricas do minério fosfático, visto ser um carbonato composto por cálcio e magnésio. Mas a confirmação desta observação deve ser comprovada por meio da análise do minério utilizando a Difração de Raio-X. Os resultados mostraram também

que a relação CaO/P_2O_5 foi menor que a referência da indústria (<1,6), apenas na faixa de 10# e naquela inferior a 400#, estando acima deste valor nas demais faixas granulométricas, indicando não haver calcita somente nas lamas e na faixa mais grossa. Com relação às principais impurezas encontradas, como o Fe_2O_3, SiO_2 e Al_2O_3, existe concentrações, tanto na faixa mais grossa, quanto nas lamas (Figura 20), que podem estar associadas a presença de minerais magnéticos, como magnetita, além de quartzo e micas.

Tabela 13 - Análise granuloquímica da amostra britada de minério fosfático

Malha (#)	Abertura (mm)	P_2O_5 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	$BaSO_4$ (%)	TiO_2 (%)	BaO (%)	Nb_2O_5 (%)	CeO_2 (%)	CaO /P_2O_5
10	1,65	20,79	31,76	14,15	18,30	1,42	3,36	-0,26	2,99	0,15	0,29	0,33	1,53
14	1,19	13,07	22,93	16,84	23,34	3,07	7,70	-0,25	4,95	0,15	0,22	0,32	1,75
20	0,84	11,80	22,44	14,76	25,56	3,35	9,18	-0,11	4,69	0,18	0,17	0,34	1,90
28	0,6	10,43	21,92	13,56	27,43	3,45	10,48	-0,22	4,74	0,15	0,15	0,31	2,10
35	0,42	10,47	22,46	12,89	27,69	3,11	10,56	-0,15	4,64	0,14	0,14	0,29	2,14
48	0,3	10,57	22,60	12,72	28,54	2,96	10,92	-0,25	4,43	0,11	0,14	0,30	2,14
65	0,21	10,86	23,02	12,70	27,98	2,79	10,80	-0,36	4,43	0,15	0,14	0,31	2,12
100	0,15	11,38	23,34	13,24	26,63	2,54	10,37	-0,34	4,90	0,14	0,15	0,32	2,05
150	0,106	11,35	22,20	13,62	25,49	2,61	10,86	-0,35	5,41	0,17	0,18	0,36	1,96
200	0,075	10,79	20,76	15,97	23,53	2,34	10,29	-0,31	6,62	0,16	0,23	0,43	1,92
270	0,053	9,39	18,42	16,91	23,86	2,58	11,51	-0,28	6,82	0,28	0,26	0,53	1,96
325	0,045	8,50	16,67	17,68	25,34	2,76	12,22	-0,33	6,65	0,25	0,30	0,60	1,96
400	0,038	8,23	15,51	18,12	25,28	2,83	12,34	-0,20	6,36	0,27	0,33	0,63	1,89
-400	-0,038	5,83	8,93	27,15	23,98	4,54	11,18	-0,27	3,56	0,48	0,46	0,89	1,53

Figura 19 - Análise granuloquímica da amostra britada de minério fosfático (a) Teores de P_2O_5 e MgO; (b) Relação CaO/P_2O_5



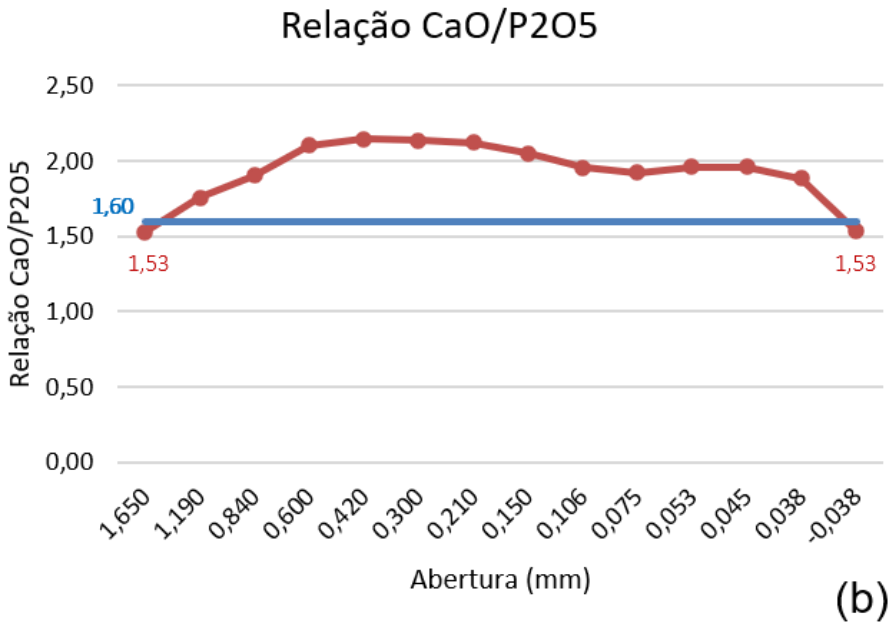
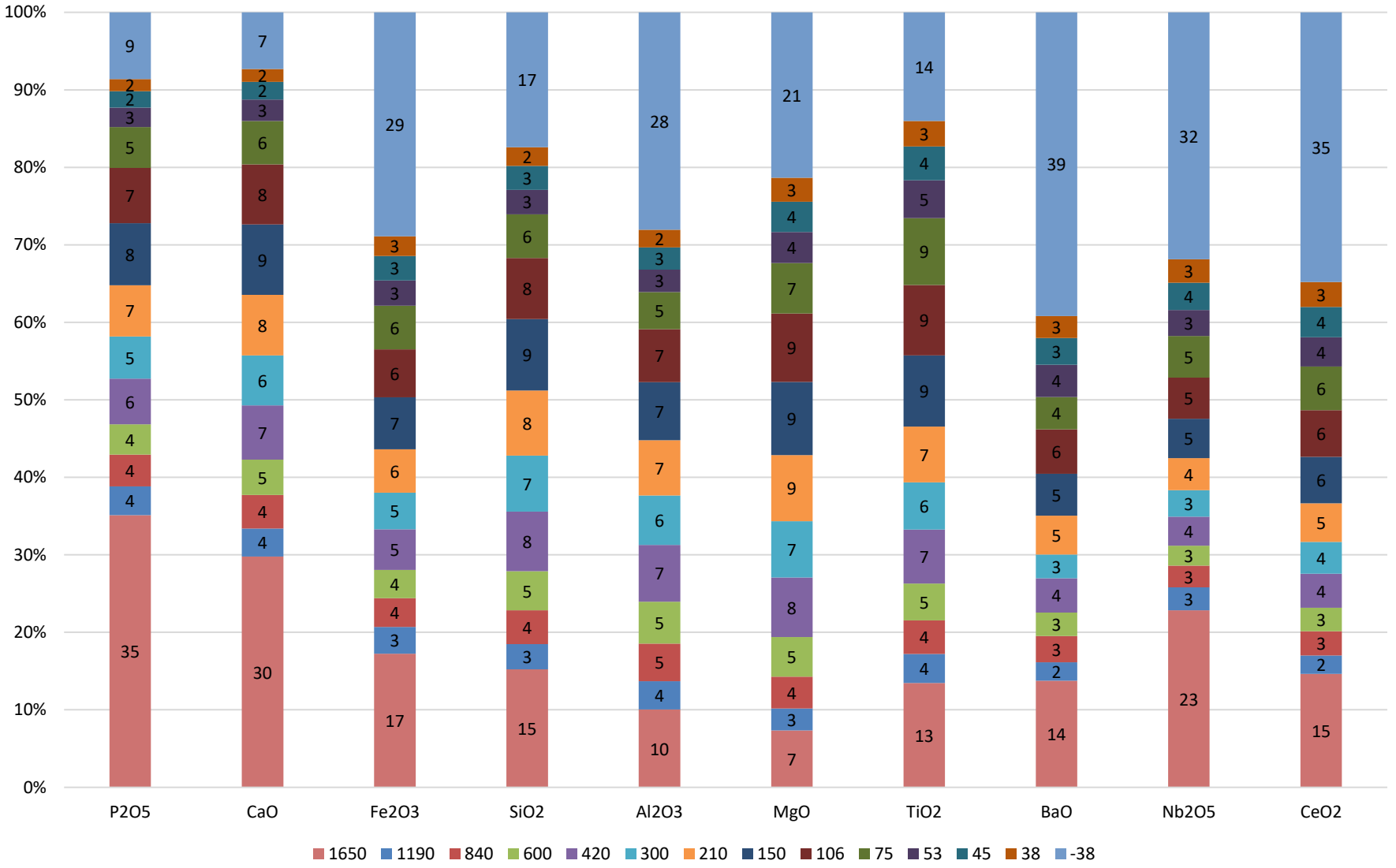


Figura 20 - Distribuição de teores da amostra britada de minério fosfático por faixa granulométrica em micrometros



Mediante estes resultados, existe um indicativo para se realizar a flotação reativa do minério como um todo, frente aos elevados teores de MgO (acima de 1%) e relação CaO/P_2O_5 acima de 1,6, as quais indicam uma elevada presença de carbonatos na amostra, como já era esperado. Entretanto, para confirmação das inferências acerca da mineralogia do minério, faz-se necessário conhecer os resultados dos ensaios de difração de raios-x.

Embora a flotação reativa trabalhe melhor na faixa entre 1 e 2 mm, diante do elevado teor de MgO e alta relação CaO/P_2O_5 nas demais faixas, espera-se que a mesma consiga concentrar as faixas mais finas também, visto que estamos trabalhando com um minério intemperizado. Por isso foi proposto testar 4 faixas granulométricas nos ensaios de flotação, -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm), -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm), -65# +200# (-0,210 mm +0,074 mm) e -200# (-0,074 mm).

4.3 Análise química e mineralógica da alimentação da flotação

A tabela 14 mostra os valores obtidos de quatro amostras (frações granulométricas) provenientes da alimentação da flotação, após análise química, via técnica de fluorescência de raios-x. Cada uma das frações foi previamente homogeneizada e quarteada, de modo a retirar uma alíquota representativa para execução dos ensaios.

Tabela 14 - Análise Química via FRX da alimentação dos testes de flotação

Teor (%)	-10# +20#	-20# +65#	-65# +200#	-200#
P_2O_5	14,2	12,31	12,06	7,78
Fe_2O_3	8,25	6,84	7,21	21,13
MgO	7,43	9,98	11,18	11,42
CaO	25,72	24,47	22,69	12,01
Al_2O_3	2,38	2,65	3,42	4,44
TiO_2	4,8	4,13	4,71	3,71
SiO_2	22,63	24,77	25,87	26,72
BaO	0,2	0,12	0,14	0,28
SrO	0,36	0,33	0,32	0,26
Nb_2O_5	0,18	0,14	0,17	0,39
CaO / P_2O_5	1,81	1,99	1,88	1,54

Analisando a Tabela 14 nota-se que a fração -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm) é a mais rica em P_2O_5, com 14,2%, enquanto as frações -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm) e -65# +200# (-0,210 mm +0,074 mm) apresentaram teores similares, de cerca de 12%, ao passo que a fração -200# (-0,074 mm) teve o menor teor, de aproximadamente 7,78%. O contrário aconteceu com os teores de MgO, que aumentaram com a redução granulométrica. A fração -10# +20# registrou o menor teor (7,43%), enquanto a fração -20# +65# registou 9,98% e as faixas -65# +200# e -200#, cerca de 11% deste óxido. Para a relação CaO/P_2O_5, a fração -200# foi a única que se apresentou de acordo com o parâmetro industrial (inferior a 1,6). Estes resultados nos levam a inferir que na presença de carbonatos nas três primeiras faixas, com maior teor de dolomita na fração -65# +200#, devido ao maior teor de magnésio. Outro ponto observado foi a concentração de Fe_2O_3, que se mostrou bastante superior na menor faixa granulométrica, em relação as demais. Provavelmente isso se deve ao fato desta faixa não ter sido submetida a nenhum tipo de separação magnética, uma vez que, por ser muita fina (-0,075 mm), estava muito distante da faixa estabelecida como ideal para a flotação reativa.

Para confirmação das hipóteses levantadas acerca da mineralogia do minério, as amostras foram encaminhadas a análises de difração de raios-x, cujos resultados obtidos foram inseridos e analisados pelo software Match, Versão 3.13, da Crystal Impact. Os difratogramas encontrados para as 4 faixas granulométricas estudadas são mostrados nas Figuras 21, 22, 23 e 24.

Figura 21 - Difratograma da fração -10# +20#

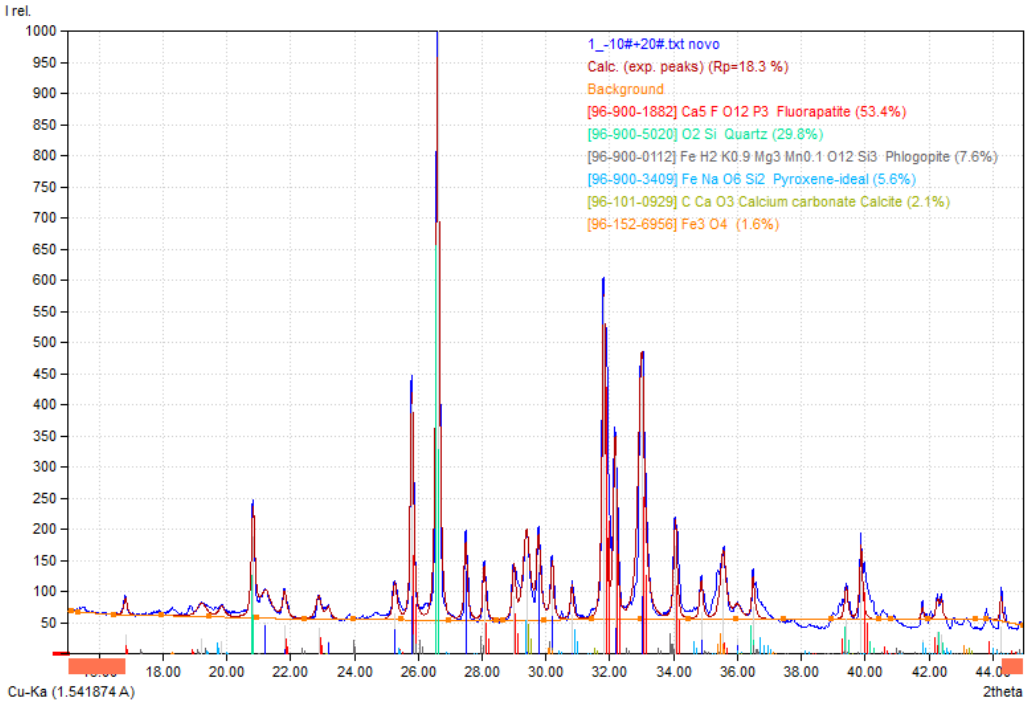


Figura 22 - Difratograma da fração -20# +65#

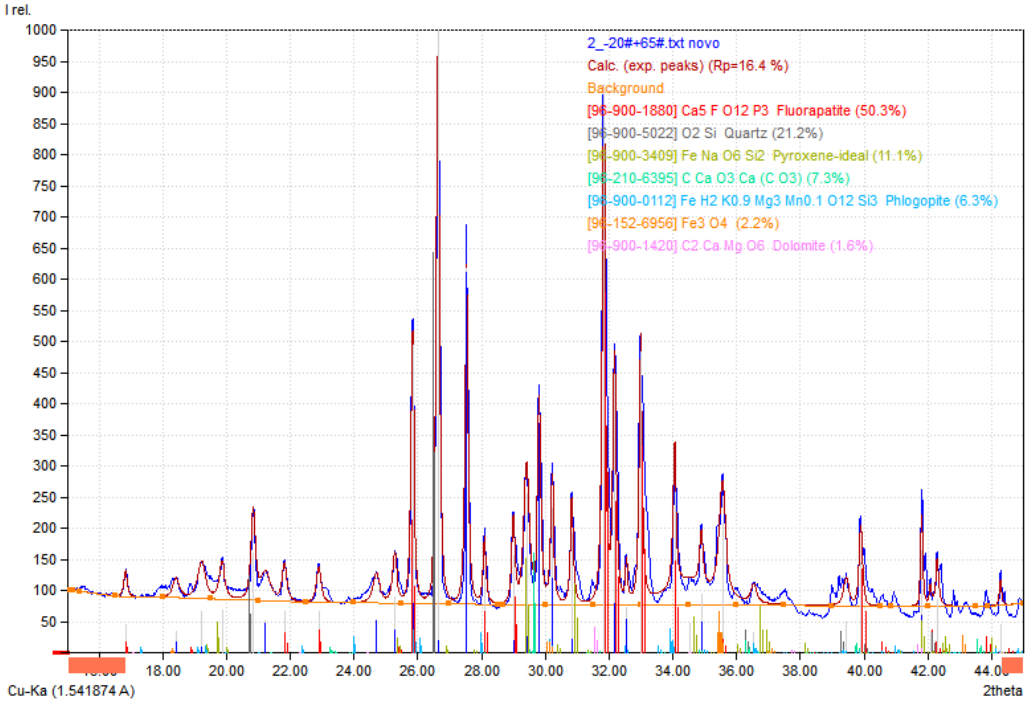


Figura 23 - Difratograma da fração -65# +200#

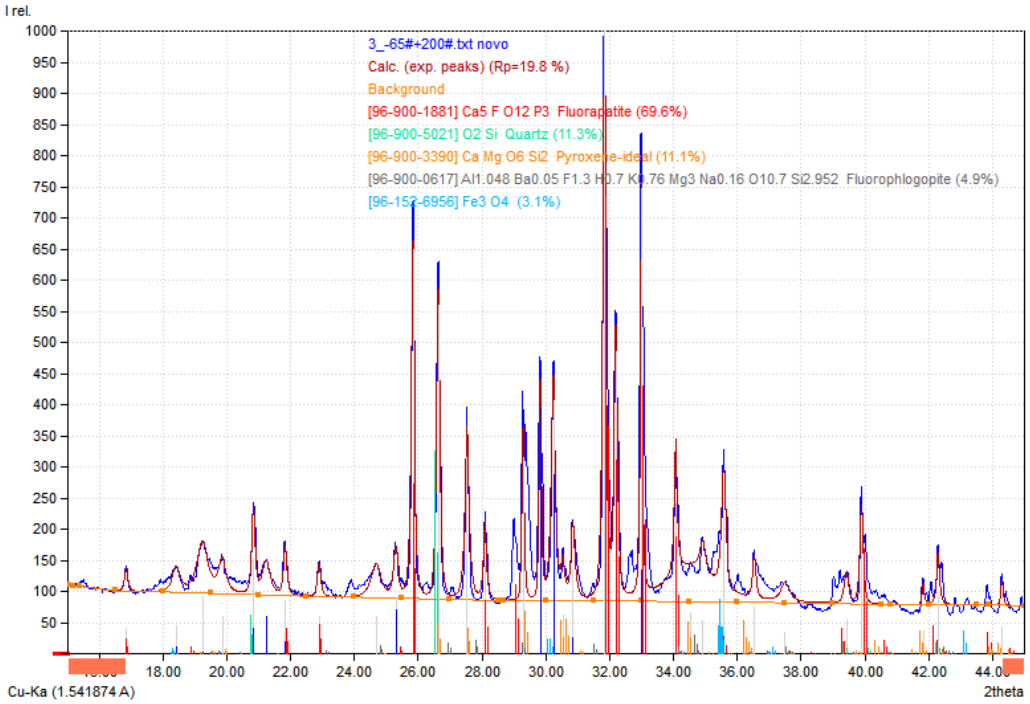
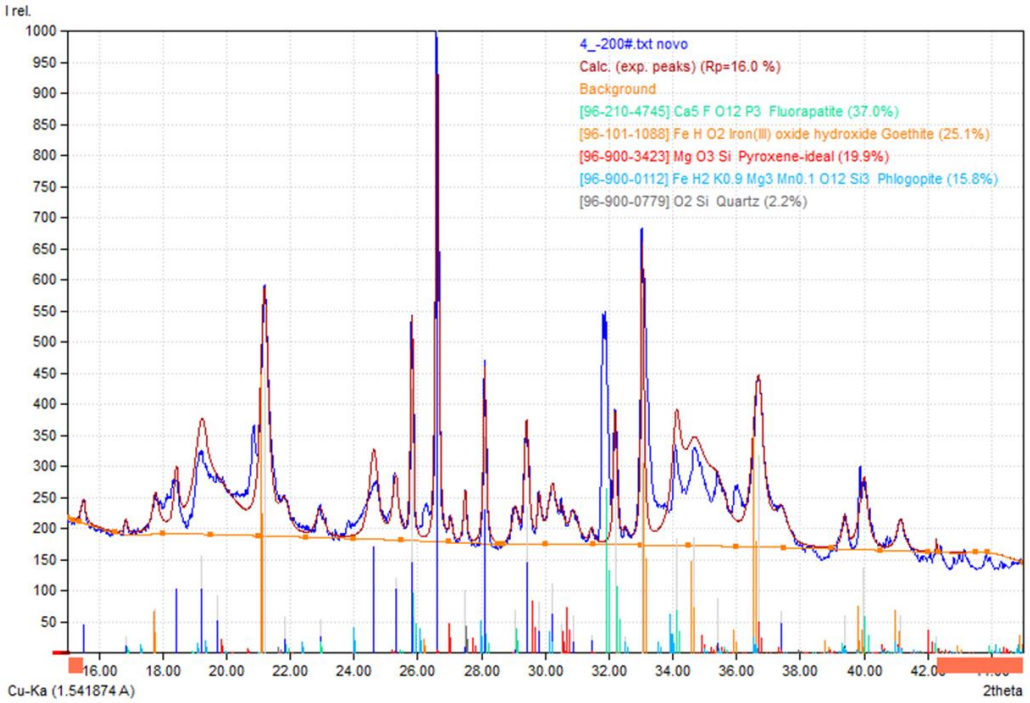


Figura 24 - Difratograma da fração -200#



Como podemos observar, o difratograma da faixa -10# +20# (Figura 21) detectou principalmente os minerais fluorapatita e quartzo, e, em menor proporção, flogopita, piroxênio, calcita e magnetita, que condiz com o resultado da análise da

mesma fração, realizada no estereomicrocópio, onde detectou-se a magnetita (Fe_3O_4), flogopita ($K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH,F)_4$), vermiculita ($(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$), apatita ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$), piroxênio ($XYSi_2O_6$ onde X=Mg, Fe, Ca ou Na e Y=Mg, Fe, Fe^3 ou Al), calcita ($CaCO_3$), limonita ($FeO(OH).nH_2O$), quartzo (SiO_2), perovskita ($CaTiO_3$) e pirolusita (MnO_2). Alinhando essas observações com os resultados obtidos pela análise química, conclui-se que a fonte do P_2O_5 é a fluorapatita. Embora a apatita tenha o elemento cálcio, a relação CaO/P_2O_5 foi superior a 1,6, indicando a presença de carbonatos nas amostras. Essa teoria foi confirmada pela detecção do pico da calcita durante a análise de difração de raios-x. O elevado teor de sílica (22,63%) encontrado pode ser devido à presença dos silicatos presentes (quartzo, piroxênio, flogopita). Já o teor de Fe_2O_3, igual a 8,25% pode ser devido a presença de magnetita remanescente. Como não se detectou a presença da dolomita, pode-se inferir que o magnésio presente na amostra foi proveniente da flogopita.

A Figura 25 mostra diferentes apatitas encontradas na fração -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm) e detectadas via estereomicroscópio, enquanto a Figura 26a mostra a calcita. Para ilustrar a reação dos carbonatos com o ácido, gotas de ácido clorídrico 50% (m/m) foram aplicadas sobre a superfície da calcita, desencadeando uma reação de forma imediata com a liberação de CO_2 por meio de diversas bolhas ao redor da calcita (Figura 26b).

Figura 25 - Apatitas presentes na faixa -1,70 mm +0,84 mm (a) Apatita cristalina; (b) Apatitas recobertas por óxidos e hidróxidos de ferro, e agregado de apatitas

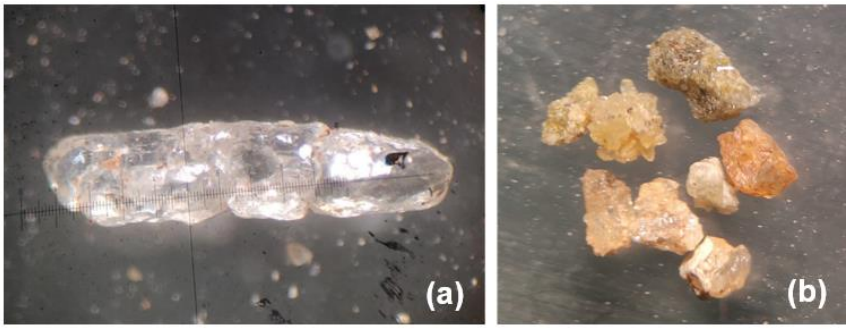
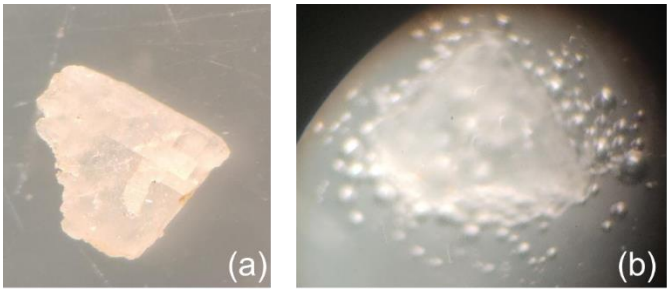


Figura 26 - Calcita presente na faixa -1,70 mm +0,84 mm (a) Calcita antes da reação com ácido clorídrico; (b) Reação entre calcita e ácido clorídrico



Segundo o difratograma da faixa -20# +65# (Figura 22), também foram detectados principalmente os minerais fluorapatita e quartzo, e, em menor proporção, piroxênio, calcita, flogopita, magnetita e dolomita. Assim, observou-se que a relação CaO/P_2O_5 foi alta (1,99) devido a presença de calcita e dolomita. A concentração de sílica também foi considerável, igual a 24,77%, devido a presença dos minerais do grupo dos silicatos, quartzo, piroxênio e flogopita. O teor de ferro, por volta de 6,84%, se justifica pela presença da magnetita que permaneceu no minério, mesmo após separação magnética. Para esta fração percebeu-se que o teor de MgO foi proveniente não apenas da flogopita, mas também da dolomita.

Com relação à faixa -65# +200# (Figura 23), notou-se a presença de fluorapatita e quartzo em maiores proporções, assim como observado nas duas primeiras faixas granulométricas. Para esta granulometria foram detectados picos de piroxênio, flogopita e magnetita em menores proporções, verificando assim que o teor de 12,06% de P_2O_5 foi proveniente da fluorapatita. O teor de SiO_2, de 25,87%, foi devido a presença de quartzo, piroxênio e flogopita. Já o teor de 7,21% de Fe_2O_3, novamente foi proveniente da magnetita. Embora a relação CaO/P_2O_5 desta faixa esteja acima de 1,6, com elevado teor de MgO (11,18%), não foram detectados os picos da calcita e dolomita, o que nos leva a inferir que estes valores sejam altos devido a presença de piroxênio composto por cálcio e magnésio, situação essa bastante diferente das duas primeiras frações que continham piroxênio composto por ferro e sódio.

Quanto ao minério presente na faixa -200# (Figura 24), sua composição predominante foi de fluorapatita, goethita, piroxênio e flogopita e quartzo, em menor proporção. Segundo a análise do software Match, a fluorapatita está presente em menor proporção na faixa -200#, em comparação as faixas mais grossas, o que pode justificar assim o menor teor de P_2O_5 (7,78%). Nesta faixa, o mineral de ferro goethita

também se encontra presente em maior quantidade, o que justifica o teor de Fe_2O_3 acima de 20%. O teor de magnésio também é alto, igual a 11,42%, o que justifica a presença de flogopita e do piroxênio, que nesta faixa é um silicato de magnésio. Já o teor de SiO_2 dessa faixa granulométrica se mostrou alto (26,72%). Isso pode ser devido a presença dos minerais do grupo dos silicatos (piroxênio, flogopita e quartzo). A relação CaO/P_2O_5 foi baixa e igual a 1,54, provavelmente por esta faixa granulométrica não apresentar minerais compostos por cálcio, além da fluorapatita.

Assim, com base nos difratogramas gerados, pode-se inferir que as frações -10# +20# e -20# +65# são aquelas que apresentam carbonatos em sua composição química, portanto ideais para realização dos ensaios de flotação reativa.

4.4 Determinação da densidade (Ensaios de Picnometria)

Ao seguir o procedimento dos ensaios de picnometria descrito no item *3.2.2.3 Picnometria,* a Tabela 15 foi criada, com as respectivas densidades médias de cada faixa granulométrica avaliada.

Tabela 15 - Picnometria das amostras

A1	A2	A3	A4	d (g/cm^3)	d média (g/cm^3)	Desvio padrão (%)
-10# +20#						
29,64	36,06	84,64	80,38	2,97	2,96	1,62
29,64	37,96	85,89	80,38	2,96		
29,64	38,47	86,2	80,38	2,93		
-20# +65#						
29,64	38,23	86,09	80,38	2,98	2,98	3,39
29,64	38,76	86,4	80,38	2,94		
29,64	38,11	86,05	80,38	3,03		
-65#+200#						
29,64	36,66	84,96	80,38	2,88	2,91	2,54
29,64	38,31	86,1	80,38	2,94		
29,64	36,81	85,08	80,38	2,90		
-200#						
29,64	36,58	84,76	80,38	2,71	2,73	2,57
29,64	34,54	83,51	80,38	2,77		
29,64	36,76	84,88	80,38	2,72		

Observando a Tabela 15, verificou-se que as densidades das quatro frações granulométricas foram próximas, variando de 2,96 g/cm^3, para a faixa mais grossa (-10# +20#), até 2,73 g/cm^3, para a faixa -200#. Para todas as amostras, o desvio padrão ficou inferior a 5%, padrão adotado no Laboratório de Tratamento de Minérios. Portanto, os testes não precisaram ser repetidos.

4.5 Ensaios preliminares de flotação

Este subitem será destinado à descrição dos resultados obtidos nos ensaios preliminares de flotação reativa. Embora as análises de Difração de raios-x não tenham detectado carbonatos nas faixas -65# +200# e -200#, no momento de realização dos primeiros testes, ainda não se tinha estes resultados. Portanto, os primeiros ensaios foram realizados avaliando-se as quatro faixas granulométricas disponíveis com concentrações de PVA e H_2SO_4 fixas. Posteriormente, a concentração de PVA foi averiguada, bem como a sua forma de condicionamento e necessidade de secagem. Alternativas mais sustentáveis e econômicas ao ácido sulfúrico e PVA também foram investigadas.

4.5.1 Avaliação das faixas granulométricas

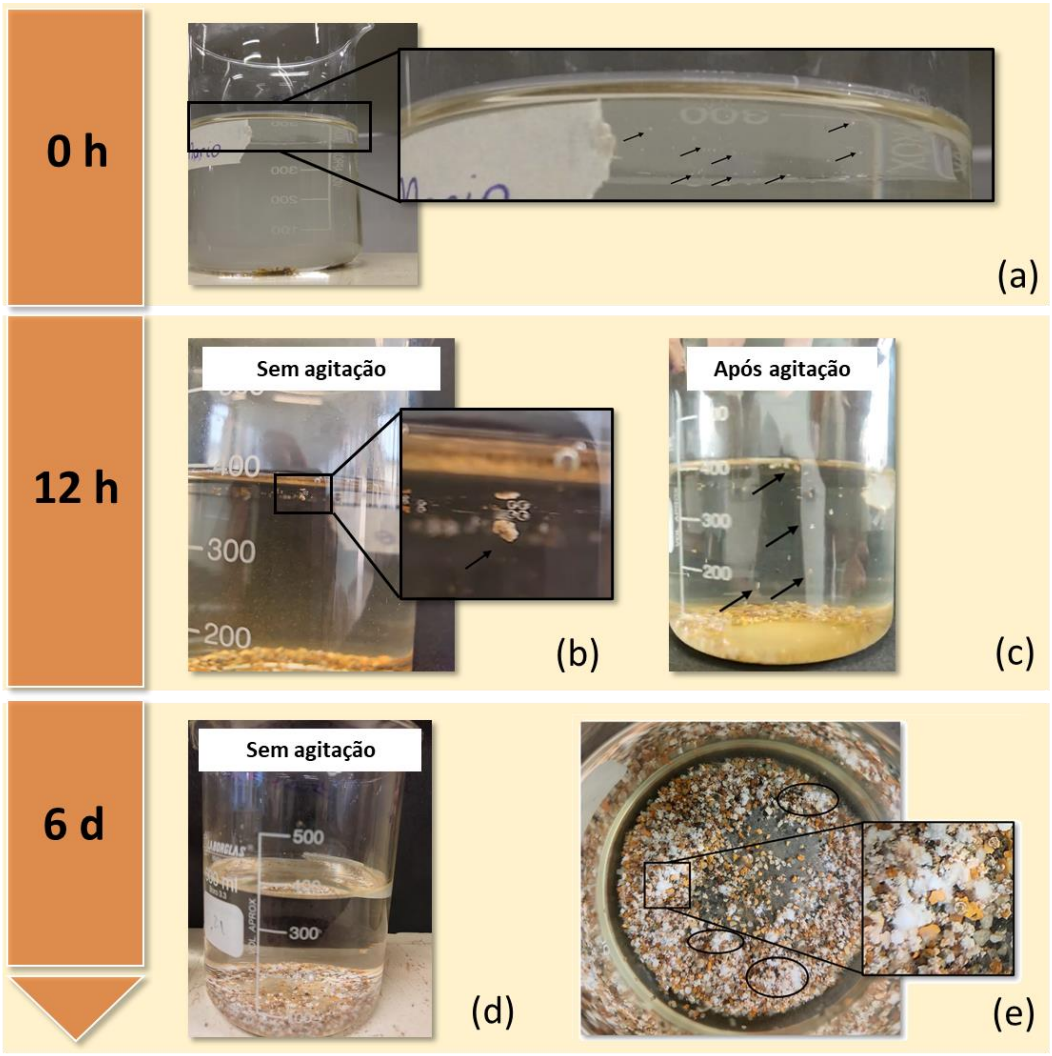
As condições de projeto foram fixadas durante os ensaios de avaliação das quatro faixas granulométricas. A massa de minério foi utilizada apenas para recobrir o fundo do béquer de 600 ml, formando uma monocamada, enquanto a quantidade de PVA seguiu a premissa de atingir 30% de sólidos.

Imediatamente, após a inserção das partículas condicionadas com PVA na solução ácida, e, após 12 horas e 6 dias do início da reação, os béqueres foram fotografados para análise e avaliação da reação. Assim, após a inserção das partículas (-10# +20#) condicionadas com PVA na solução de ácido sulfúrico, não se percebeu formação de bolhas de CO_2 mineralizadas. Ou seja, o dióxido de carbono liberado pela reação entre os carbonatos e ácido (pontos brancos na Figura 27a) não foi aprisionado pelo PVA, e, portanto, não arrastou as partículas. Tendo se passado cerca de 2 horas, não houve a flotação de partículas, sendo, portanto, necessário avaliar os resultados após um intervalo maior de tempo. Esta liberação de CO_2 se deve a presença de calcita nesta faixa granulométrica e está condizente com o trabalho de Deng *et al.* (2018), que também pesquisaram a flotação reativa. Em seu

artigo, os autores discutiram a rápida reação da calcita na presença de ácido sulfúrico. Eles analisaram a formação e o crescimento das bolhas de CO_2 na superfície da calcita quando inserida em meio ácido (H_2SO_4), a 1% de concentração, utilizando para isso, uma câmera de alta velocidade. Mesmo em uma baixa concentração os autores verificaram que, em menos de 1 segundo a reação promoveu a formação de bolhas de CO_2.

Entretanto, empregando o PVA como agente recobridor de carbonatos, não se esperava que houvesse a formação de bolha de CO_2 desmineralizadas, pois El-Midany (2004) somente observou este fenômeno quando a dolomita não estava recoberta pelo agente. Porém, o polímero empregado neste trabalho possui peso molecular de 130.000 g/mol, enquanto El-Midany (2004) empregou um polímero com 150.000 g/mol, o que talvez possa ser o motivo de tal fenômeno. Todavia, o minério empregado por El-Midany (2004) é principalmente composto por dolomita, enquanto o minério empregado neste trabalho é composto principalmente por calcita como carbonato. Embora o autor tenha mostrado que a dissolução da calcita coberta e não coberta por PVA seja similar aos resultados empregando dolomita, a interação com calcita precisa ser melhor estudada.

Figura 27 - Evolução da flotação reativa para a faixa -10# +20# (a) Após 0 hora; (b) Após 12 horas sem agitação; (c) Após 12 horas com agitação; (d) Após 6 dias sem agitação; (e) Dissolução dos carbonatos após 6 dias



Após 12 horas, sem nenhum tipo de agitação, percebeu-se que havia poucas partículas em suspensão na interface líquido-ar (Figura 27b). Depois de uma leve agitação manual do béquer, notou-se a formação de um impulso para as partículas que possuíam bolhas formadas e que estavam presentes no fundo do béquer, permitindo que ascendessem em direção interface líquido/ar. (Figura 27c). Acredita-se que o peso das partículas tenha interferido no deslocamento das bolhas, as quais não permaneceram por muito tempo na interface. A tentativa de se utilizar um bastão de vidro, para agitar a polpa, acabou por desencadear um movimento de turbulência que culminou no estouro das bolhas

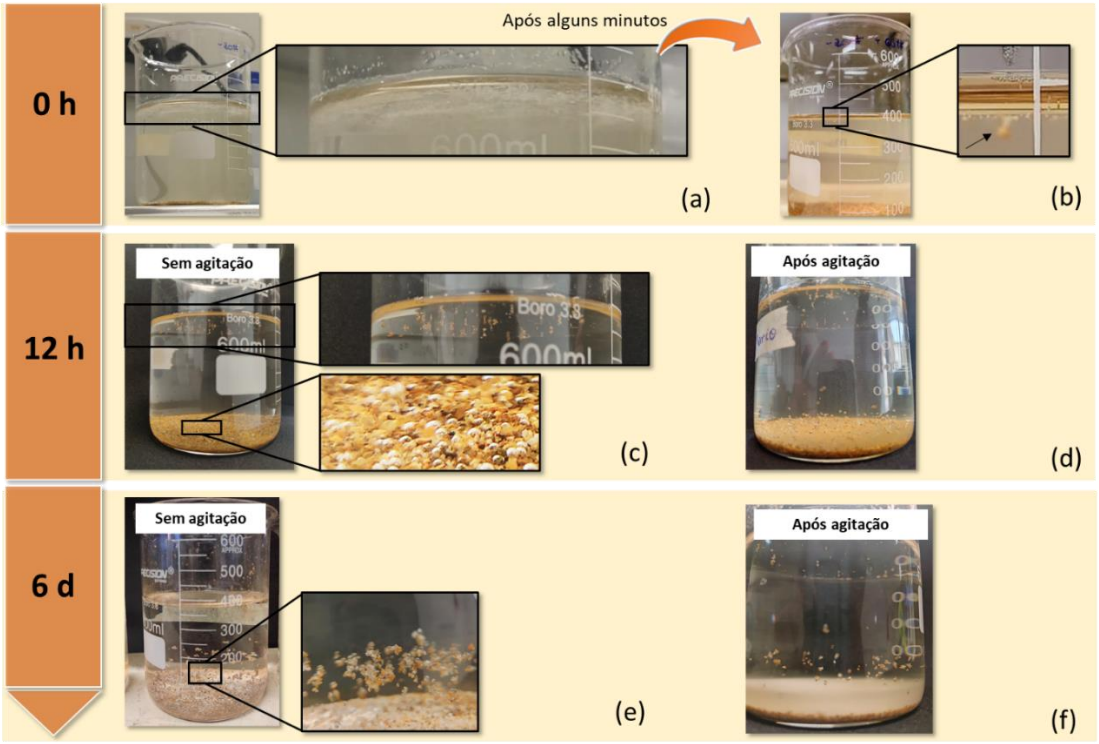
Depois de três dias (72 horas) procedendo-se da mesma maneira, não se observou nenhuma alteração na fração flotada. Este procedimento foi repetido até o

sexto dia, onde observou-se a não flotação das partículas (Figura 27d e 27e), provavelmente devido a dissolução dos carbonatos.

Dando prosseguimento aos testes, a inserção das partículas da fração -20# +65#, já condicionadas com PVA na solução de ácido sulfúrico, também não promoveu a formação de bolhas de CO_2 mineralizadas. Ou seja, não houve a flotação imediata de partículas. Porém a quantidade de CO_2 liberada no início da reação foi maior (Figura 28a) em comparação com a fração -10# +20# (Figura 27a). Resultado alinhado com o difratograma da Figura 22, que mostra uma maior proporção de calcita e dolomita, iguais a 7,3% e 1,6%, para a faixa -20# +65#. Enquanto para a fração -10# +20# estima-se que haja 2,1% de calcita (Figura 21).

Após alguns minutos de contato entre as partículas e o ácido, a formação de bolhas mineralizadas pôde ser finalmente observada, porém em quantidades muito pequenas, conforme mostra a Figura 28b.

Figura 28 - Evolução da flotação reativa para a faixa -20# +65# (a) Após 0 horas; (b) Após alguns minutos; (c) Após 12 horas sem agitação; (d) Após 12 horas com agitação; (e) Após 6 dias sem agitação; (f) Após 6 dias com agitação



Após 12 horas sem nenhum tipo de agitação, observou-se a formação de mais partículas em suspensão para a fração -20# +65# em relação a fração -10# +20#. A

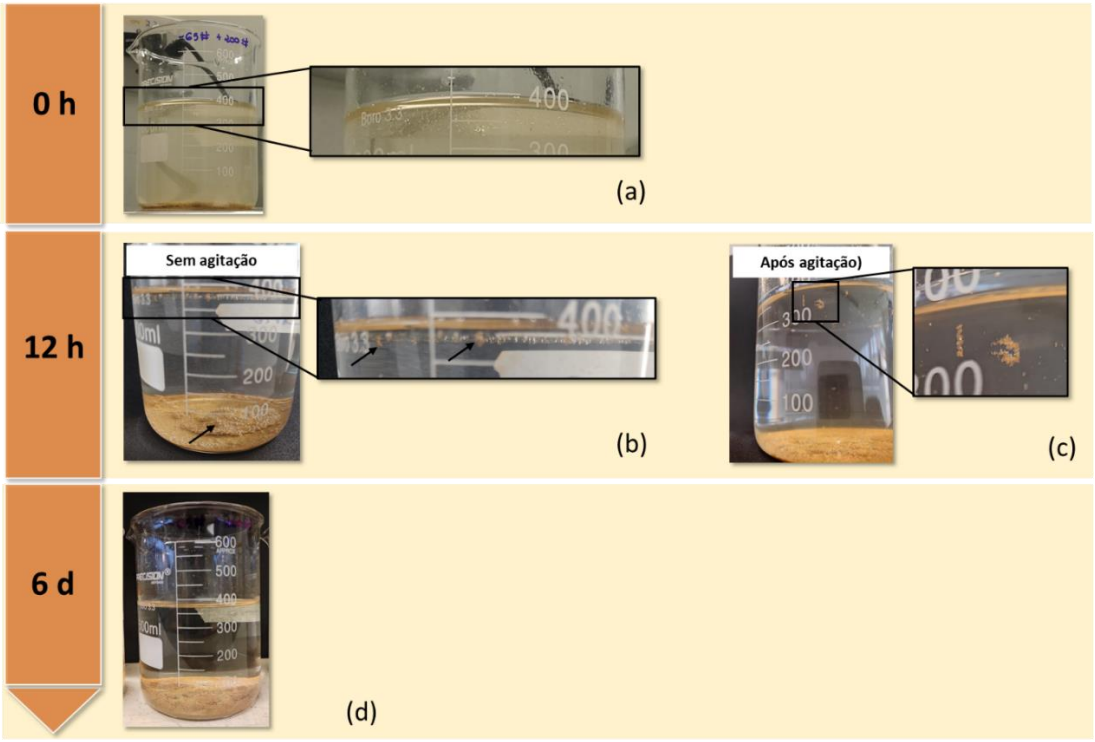
presença de partículas envoltas de bolhas de gás no fundo do béquer, que não conseguiram vencer a pressão exercida pela coluna de solução ácida, pode ser uma provável explicação para o fenômeno (Figura 28c).

Ao executar uma leve agitação manual do béquer, percebeu-se que as partículas flotavam, mas nem todas permaneciam na interface. Algumas afundavam novamente, enquanto outras não conseguiam vencer toda a pressão, permanecendo no caminho, sem afundar, mas sem flotar, conforme mostra a Figura 28d.

Decorridos 3 dias (72 horas), não se observou mudanças na fração flotada. Após 6 dias foram observadas partículas estagnadas no meio da solução, que não afundaram, mas também não conseguiram se deslocar para a interface líquido-ar (Figura 28e). Após o processo de agitação manual, algumas partículas conseguiram subir, entretanto outras afundaram. Porém o número de partículas na interface permaneceu pequeno. Ao agitar o béquer, percebeu-se a formação de uma névoa acima da camada de partículas, possivelmente devido a dissolução dos carbonatos (Figura 28f).

No teste seguinte, com a inserção das partículas da fração -65# +200#, condicionadas com PVA na solução de ácido sulfúrico, também não se percebeu a formação de bolhas de CO_2 mineralizadas (Figura 29a). Em comparação com as frações anteriores (-10# +20# e -20# +65#, Figuras 27a e 28a, respectivamente), a quantidade de bolhas geradas foi ainda menor. Fato este que converge com as observações realizadas após os ensaios de Difração de Raios-x, os quais não detectaram picos de carbonatos nesta faixa granulométrica.

Figura 29 - Evolução da flotação reativa para a faixa -65# +200# (a) Após 0 hora; (b) Após 12 horas sem agitação; (c) Após 12 horas com agitação; (d) Após 6 dias

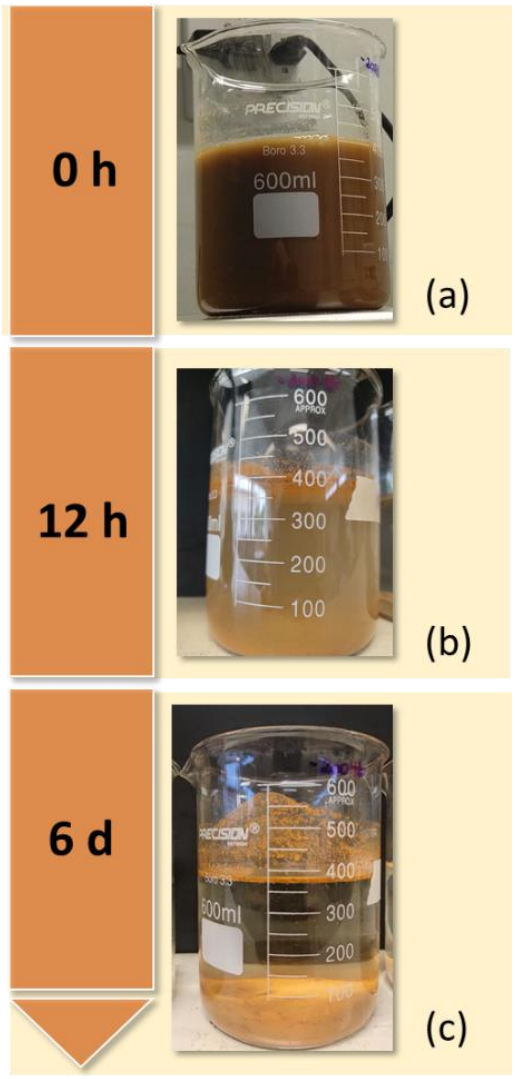


Após doze horas sem nenhum tipo de agitação, percebeu-se que havia poucas partículas em suspensão na interface líquido-ar e que as estas haviam floculado no fundo do béquer formando um grande grumo, conforme mostra a Figura 29b (ver seta). Após uma leve agitação manual, percebeu-se a ocorrência da flotação de alguns pequenos flocos que se direcionaram para a interface líquido-ar (Figura 29c).

Decorridos três dias (72 horas), não se observou mudança na fração flotada. Após 6 dias não se observaram partículas flotadas (Figura 29d).

Com relação à fração -200#, devido à fina granulometria, não pode se observar claramente a formação de bolhas de CO_2 mineralizadas. A polpa tornou-se muito homogênea (Figura 30a) após o condicionamento com PVA, devido a sua fina granulometria. Como consequência, não foi possível realizar a separação sólido-líquido.

Figura 30 – Evolução da flotação reativa para a faixa -200# (a) Após 0 hora; (b) Após 12 horas; (c) Após 6 dias



Doze horas decorreram para que houvesse a sedimentação da fração -200# (Figura 30b). Como resultado, havia partículas finas na interface, porém devido a sua granulometria, não foi possível afirmar se eram partículas que flotaram ou, por serem naturalmente mais leves, eram partículas que haviam permanecido na interface líquido-ar.

Após três dias (72 horas) não foi observado nenhuma mudança. Decorridos 6 dias do início dos testes, as partículas finas que ainda estavam em suspensão, após o período de 72 horas, já tinham se decantado (Figura 30c). Após a realização dos ensaios de difração de raios-x, ficou comprovado, de fato, que a amostra -200# não apresentava carbonatos.

No geral, para todas as granulometrias avaliadas, não foi possível obter resultados satisfatórios e significativos para a formação de bolhas mineralizadas. Para as frações -65# +200# e -200# os resultados são coerentes, visto não possuírem carbonatos em sua composição. Entretanto para as duas frações mais grossas, esperava-se que os resultados fossem melhores, principalmente para a faixa -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm) por ser próxima da faixa estabelecida por El-Midany (2004) como ideal (entre 1 e 2 mm). Acredita-se que este baixo desempenho esteja ligado a pequena concentração de carbonatos, em relação à tese de doutorado, na qual este trabalho se apoia. Enquanto El-Midany (2004) utilizou o minério com elevado teor de dolomita, na presente pesquisa, conforme os difratogramas das figuras 21 e 22, os carbonatos (calcita e dolomita) correspondem a pequenas parcelas na composição das amostras. A Tabela 16 mostra a composição do minério fosfático dolomítico presente na Flórida (EUA), na qual nota-se que a composição do mesmo é diferente do minério empregado neste trabalho. Em todas as faixas granulométricas, o minério possui teor de P_2O_5 alto, que oscilou entre 13,62 a 24,32%, teor de MgO de 2,12 a 4,02% e relação CaO/P_2O_5 oscilando de 1,41 a 1,67. Na faixa determinada por El-midany (2004) como ideal (+2 +1 mm), o teor de P_2O_5 é de 20,42%, MgO de 2,12% e relação CaO/P_2O_5 de 1,41. Já o minério empregado neste trabalho possui teores de P_2O_5 inferiores, com teores de MgO elevados e maior relação CaO/P_2O_5. Enquanto a faixa -10# +20# possui 14,2% P_2O_5, com 7,43% de MgO e CaO/P_2O_5 de 1,81, a faixa -20# +65# possui 12,31% de P_2O_5, 9,98% de MgO e 1,99 para a relação CaO/P_2O_5. Entertanto, embora o teor de MgO esteja alto, como mostrado nos difratogramas, há a presença de flogopita, que possui magnésio em sua composição.

Tabela 16 - Análise química da amostra de fosfático dolomítico proveniente da Flórida (EUA)

Tamanho (#)	**Tamanho (mm)**	**P_2O_5 (%)**	**CaO (%)**	**MgO (%)**	**Fe_2O_3 (%)**	**Al_2O_3 (%)**	**CaO /P_2O_5**
+3/8"	+9,5	19,86	32,23	4,02	0,93	0,52	1,62
-3/8" +3,5	-9,5 + 5,6	21,25	36,34	3,43	1,15	0,84	1,71
-3,5 + 6	-5,6 + 3,36	17,09	27,92	2,34	1,32	0,86	1,63
-6 + 9	-3,36 + 2	24,32	38,9	2,75	1,08	1,17	1,60
-9 + 16	-2 + 1	20,42	28,71	2,12	1,27	1,07	1,41
-16	-1	13,62	22,75	2,44	1,13	0,95	1,67

Fonte: El-Midany (2004)

Embora tenha-se empregado o PVA como agente recobridor, e não se esperava que houvesse a liberação de CO_2 de modo imediato, acredita-se que seja necessário um tempo de reação entre o carbonato e o polímero, para haver o envolvimento do mineral.

Ao atentar para as faixas mais grossas, durante o processo de flotação, verificamos que algumas partículas permaneciam presas quando se dirigiam à interface líquido-ar ou permaneciam no fundo do béquer. Optou-se então, pela redução do volume de solução ácida de 400 para 100 ml, para os próximos testes, a fim de verificar se as partículas conseguiriam vencer a pressão exercida pela coluna de ácido. Diferentemente do que foi realizado por El-Midany (2004), que empregou em seus testes 300 ml de solução ácida em béquer de 400 ml, e obteve resultados positivos.

Para isso, baseado nos resultados anteriores, utilizou-se uma solução de PVA com concentração de 1% (m/v) e frações de amostras de -10# +20# e -20# +65#, para realização de novos testes.

4.5.2 Avaliação das concentrações de PVA (1 e 3% m/v) e 100 ml de H_2SO_4

Nesta segunda bateria de testes, conforme foi descrito, optou-se pela redução do volume de ácido sulfúrico 3% (v/v), de 400 para 100 ml, empregando o béquer de 600 ml, bem como empregar somente as faixas -10# +20# e -20# +65#. A solução de PVA 3% (m/v) foi comparada com a solução de 1% (m/v), com o intuito de se verificar a existência de alguma mudança na qualidade e volume das bolhas formadas.

Nestes ensaios, o flotado foi avaliado após 48 horas, 96 horas e 5 dias do início dos testes. O momento inicial não foi fotografado, por não ter ocorrido flotação das partículas.

Conforme as Figuras 31, 32, 33 e 34, após 48 horas do início dos testes, a concentração de 1% (m/v) de PVA foi a melhor para ambas as frações avaliadas. A utilização da concentração de 3% (m/v) de PVA, na fração -20# +65#, promoveu a formação de grumos, o que pode influenciar negativamente a flotação das partículas.

Figura 31 - Evolução da flotação reativa para a faixa -10# +20# para 100 ml de H_2SO_4 3% (v/v) e PVA 1% (m/v) (a) Após 48 h; (b) Após 96 h; (c) Após 5 dias

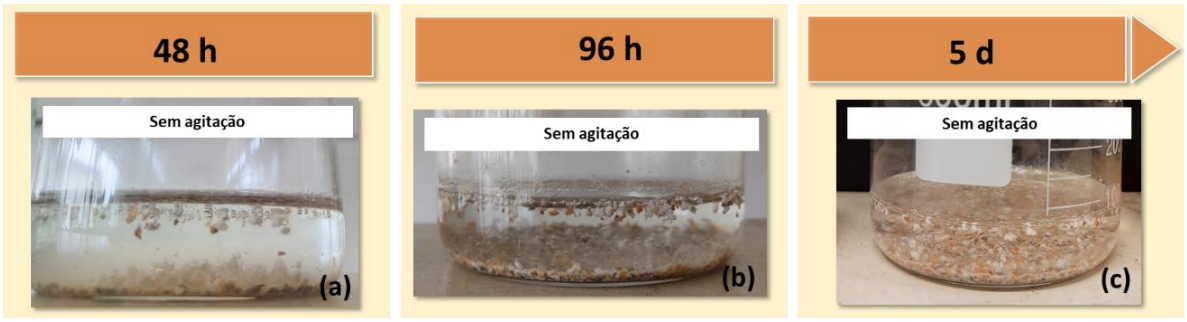


Figura 32 - Evolução da flotação reativa para a faixa -10# +20# para 100 ml de H_2SO_4 3% (v/v) e PVA 3% (m/v) (a) Após 48 h; (b) Após 5 dias

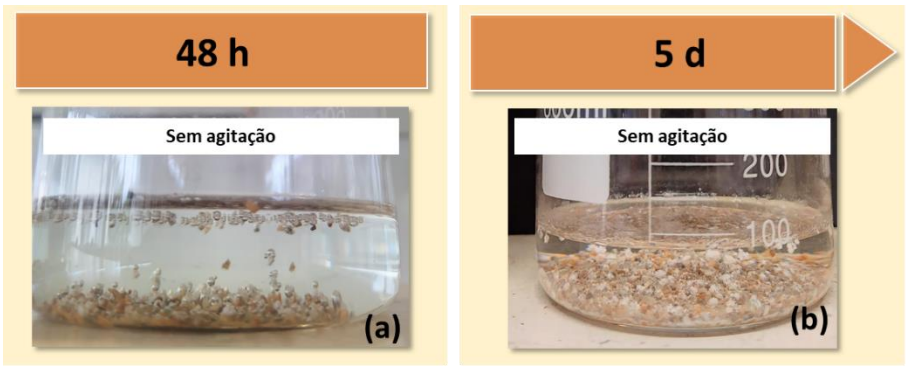


Figura 33 - Evolução da flotação reativa para a faixa -20# +65# para 100 ml de H_2SO4 3% (v/v) e PVA 1% (m/v) (a) Após 48 h sem agitação; (b) Após 48 h com agitação; (c) Após 5 dias

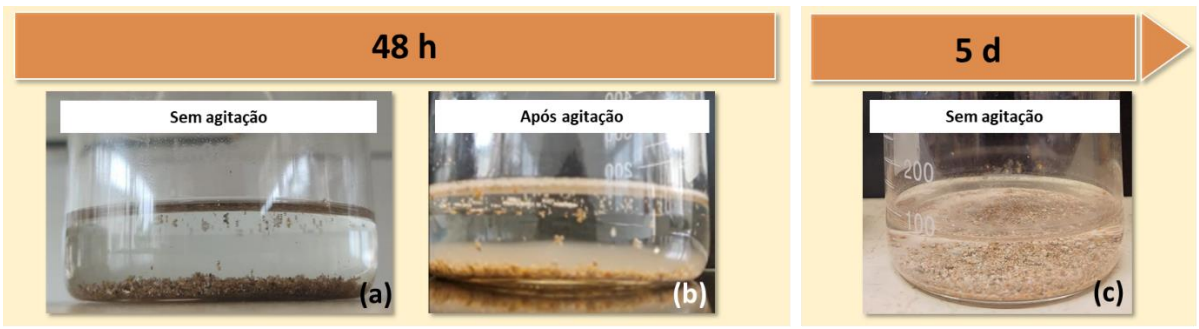


Figura 34 - Evolução da flotação reativa para a faixa -20# +65# para 100 ml de H_2SO_4 3%(v/v) e PVA 3% (m/v) (a) Após 48 h sem agitação; (b) Após 48 horas com agitação; (c) Após 5 dias

Após 96 horas, o número de partículas flotadas na fração -10# +20# com 1% de PVA aumentou (Figura 31b). Enquanto para as demais amostras, não se observou alterações significativas em relação ao período de 48 horas (por isso não foram fotografadas).

Ao analisar a altura da solução ácida, percebeu-se que 100 ml favoreceu a flotação da fração -10# +20#, em comparação com os testes que utilizaram 400 ml. Mas os resultados não impactaram, de forma perceptível, na fração -20# +65#. Acredita-se que o fenômeno possa ser explicado em decorrência do maior peso da fração -10# +20#. Vale ressaltar que problema semelhante foi encontrado por Antony (2009) ao testar coluna de flotação na flotação reativa. Entretanto, não se esperava encontrar este tipo de comportamento, visto que no presente trabalho a altura da coluna de ácido é muito inferior ao avaliado por Antony (2009).

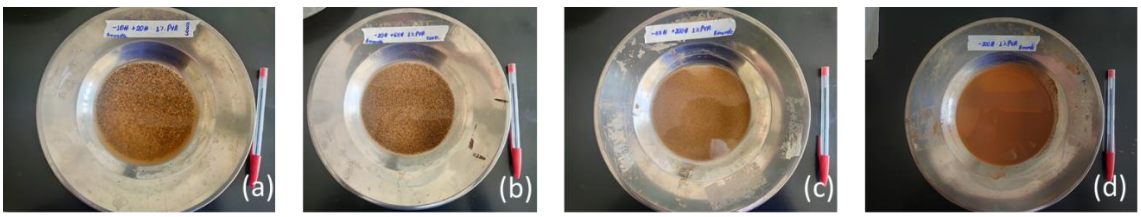
Após 5 dias já não havia mais partículas flotadas na interface líquido-ar e sua coloração havia sido alterada para um tom mais claro, possivelmente devido a lixiviação dos carbonatos presentes.

Com base nos resultados desta bateria de ensaios, optou-se por seguir com a altura de solução ácida correspondente a 100 ml no béquer de volume de 600 ml, bem como estabelecer uma nova concentração de 1% (m/v) para o PVA, uma vez que a concentração de 3% (m/v) não favoreceu os ensaios

4.5.3 Secagem PVA 1% (m/v)

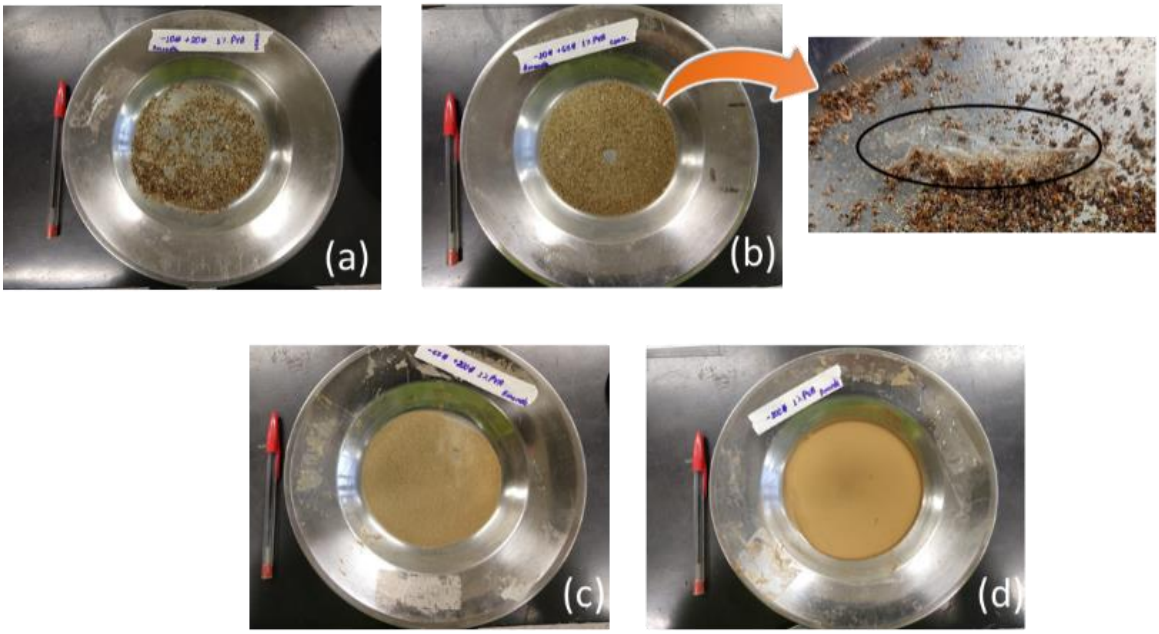
Conforme descrito no capítulo anterior, embora El-Midany (2004) tenha verificado que tempo de secagem de 2 horas para o PVA não tenha sido significativa para a flotação reativa, decidiu-se avaliar este parâmetro por 24 horas. Assim, as quatro frações foram condicionadas com PVA 1% (m/v) e secas em temperatura ambiente por 24 horas (Figura 35).

Figura 35 - Frações granulométricas avaliadas com PVA antes da secagem (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#



Após o período de secagem as partículas se aderiram entre si e ao recipiente utilizado, sendo necessário utilizar uma espátula para sua remoção e desaglomeração. Na fração -20# +65# ainda foi possível perceber a formação de um filme transparente de PVA com algumas partículas aderidas a ele (Figura 36b).

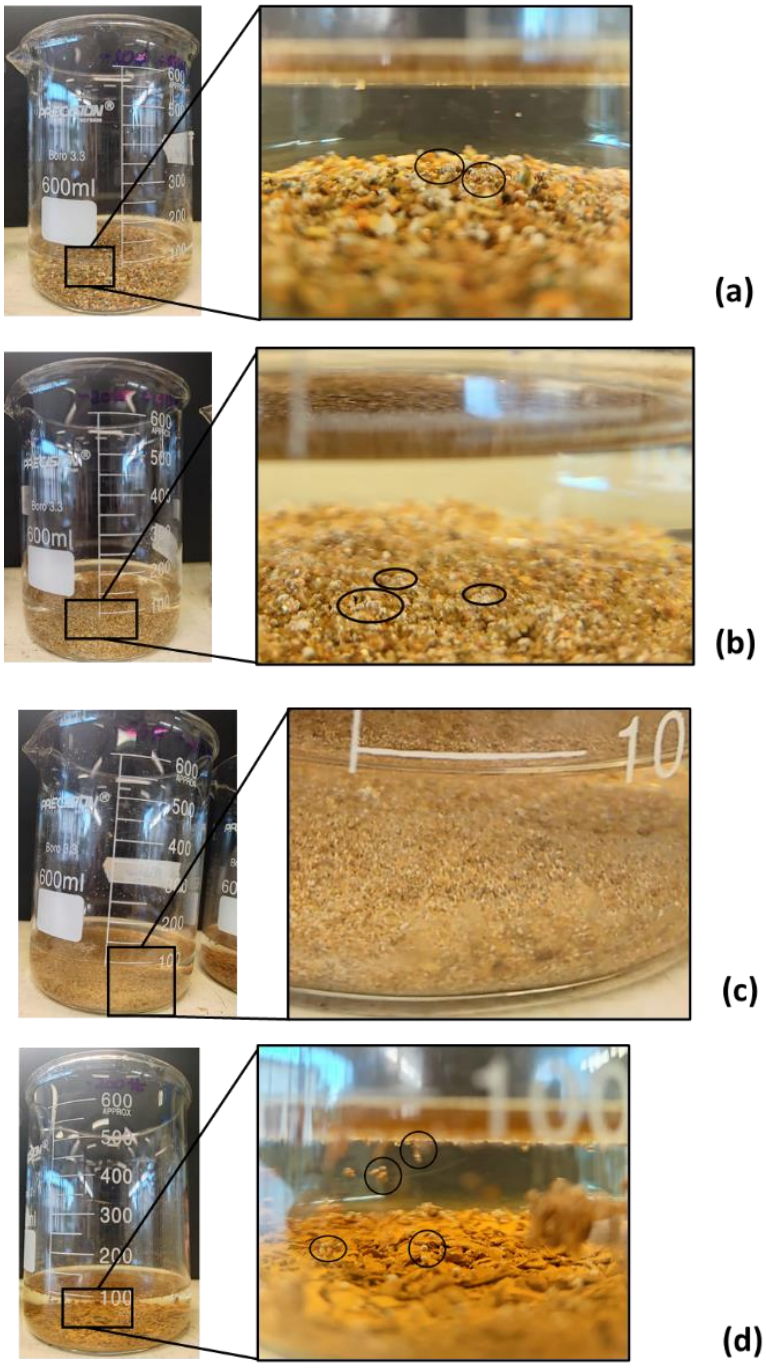
Figura 36 - 4 frações com PVA após secagem (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#



Após a remoção das partículas condicionadas, essas foram transferidas ao béquer de 600 ml, que por sua vez, foi preenchido com 100 ml de solução 3% (v/v) de H_2SO_4.

Mesmo após 24 horas após o início dos testes, não houve flotação, conforme ilustram as Figuras 37a, 37b e 37c, com exceção de alguns flocos da fração -200# (Figura 37d). Observou-se também que o número de bolhas formado, que ficou preso no fundo do béquer sem flotar (indicado dentro dos círculos presentes nas Figuras 37a e 37b), foi muito inferior, se comparado com os testes realizados sem a secagem do PVA.

Figura 37 - Flotação reativa após 24 horas com prévia secagem do PVA (a) -10# +20#; (b) -20# +65#; (c) -65# +200#; (d) -200#



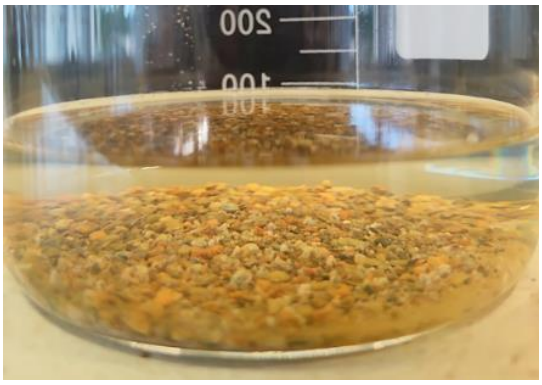
Assim concluímos que realizar a secagem do PVA por 24 horas afeta negativamente os ensaios de flotação, optando-se, por conseguinte, pela realização dos ensaios sem a secagem das partículas condicionadas.

4.5.4 Avaliação do lauril sulfato de sódio

Para avaliar uma segunda alternativa de reagente recobridor, que fosse mais viável economicamente, realizou-se um teste preliminar com lauril 3% (m/v) e H_2SO_4 3% (v/v), na flotação da fração -10# +20#.

Após 24 horas as partículas não flotaram e tão pouco houve a formação de bolhas (Figura 38). Resultado semelhante foi observado após 72 horas. Diferentemente do que foi verificado com o PVA, ao inserir o minério condicionado com lauril, em contato com o ácido sulfúrico, não se percebeu a liberação imediata de CO_2.

Figura 38 - Flotação reativa com lauril 3% (m/v) após 24 horas



Diante dos resultados, foi feita uma nova tentativa, mas desta vez na concentração de 1% (m/v). Diferentemente do ensaio anterior, com esta nova concentração observou-se a liberação de CO_2, entretanto a liberação ocorreu de maneira bem rápida. Mas ainda assim, não houve a flotação das partículas.

Assim, optou-se por não seguir com o lauril como alternativa no recobrimento dos carbonatos.

4.5.5 Avaliação do ácido cloroacético

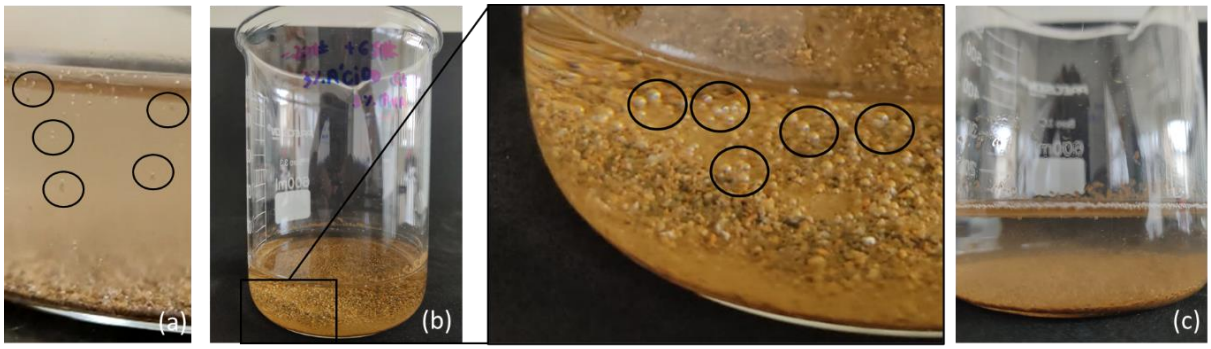
Para avaliar a resposta do ácido cloroacético, como alternativa mais sustentável ao ácido sulfúrico, foram realizados testes preliminares com as frações -10# +20# e -20# +65#.

Ao inserir o minério condicionado em contato com o ácido cloroacético, não se observou a liberação imediata de CO_2 de forma tão intensa quanto com o ácido

sulfúrico. Mas após poucos minutos, a formação de CO_2 se intensificou, para ambas as frações avaliadas.

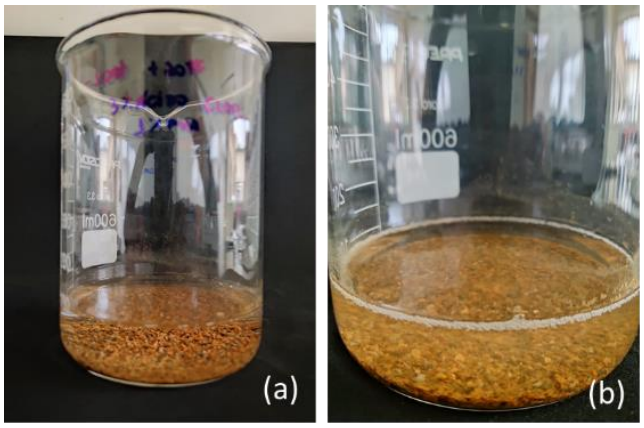
Comparado ao ácido sulfúrico, o ácido cloroacético permitiu a visualização de finas partículas (fração -20# +65#) sendo carreadas pelas bolhas de CO_2 em menos de 1 hora (Figura 39a).

Figura 39 - Evolução da flotação com ácido cloroacético (a) -20# +65# 0 hora; (b) -20# +65# após 72 horas sem agitação; (c) -20# +65# após 72 horas com agitação



Entretanto, após 72 horas, nenhuma fração produziu flotado (Figura 39b e 40a). Em ambas as faixas granulométricas não havia partículas na interface, mesmo após agitação manual do béquer. Somente a fração -20# +65# apresentou bolhas de CO_2 nas partículas presentes no fundo do béquer, conforme ilustra a Figura 39b. Porém, ao realizar a agitação, nenhuma delas foi capaz de carrear as partículas para o flotado (Figura 39c e 40b).

Figura 40 - Evolução da flotação com ácido cloroacético (a) -10# +20# após 72 horas sem agitação; (b) -10# +20# após 72 horas com agitação



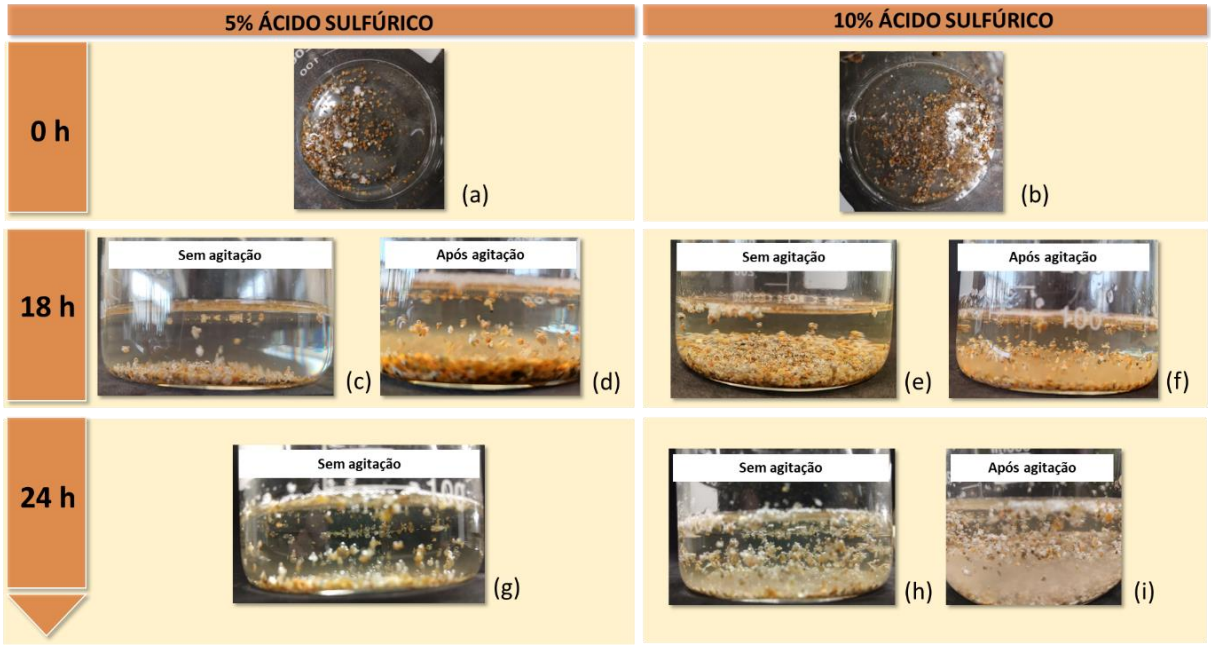
Deste modo, fica clara a evidência de que a concentração de 3% (v/v) de ácido sulfúrico ainda continua sendo a melhor alternativa para a flotação reativa, quando comparado ao ácido cloroacético.

Entretanto, devido ao elevado tempo para se obter partículas flotadas, utilizando ambos os tipos de ácido, foi necessário a realização de testes com concentrações mais elevadas de ácidos.

Assim, diante destas evidências, decidiu-se conduzir os testes com 5 e 10% (m/v) de ácido cloroacético, comparando os resultados encontrados com aqueles obtidos com as mesmas concentrações de ácido sulfúrico. Nestes ensaios, uma solução contendo 1% (m/v) de PVA, bem como todas as faixas granulométricas, foram avaliadas, com exceção da faixa -200#, por não ter demonstrado nenhum resultado satisfatório durante a realização dos primeiros testes preliminares. O propósito de se utilizar as 3 faixas, e não somente as duas primeiras, foi verificar o comportamento da faixa mais fina (-65# +200#) na presença de maiores concentrações de ácido, uma vez que, com menores concentrações, ocorreu a formação de flocos. Nestes ensaios também se manteve as condições iniciais de condicionamento (20 min de agitação a 300 rpm em agitador magnético, com 30% de sólidos).

Analisando-se a faixa -10# +20#, com 5 e 10% (v/v) de ácido sulfúrico, observou-se uma dissolução imediata dos carbonatos assim que a solução ácida foi colocada em contato com o minério recoberto com 1% (m/v) de PVA, embora, para a concentração com 5% (v/v) a reação tenha sido menos intensa. Esse efeito pode ser observado nas Figuras 41a e 41b, na região de coloração branca da imagem. Este mesmo aspecto também foi observado no teste realizado com a mesma faixa granulométrica, também recoberta com 1% (m/v) de PVA, porém empregando 400 ml de H_2SO_4 a 3% (v/v), após 6 dias submetidos ao teste de flotação (Figura 27e). Importante destacar que não houve flotação imediata das partículas em nenhum teste utilizando 5 ou 10% (v/v) de H_2SO_4. A flotação das partículas sempre se iniciava após alguns minutos, em ambas as concentrações investigadas, porém em quantidade bem pequena a nível visual.

Figura 41- Avaliação das concentrações de ácido sulfúrico para a faixa -10# +20# (a) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 0 h; (b) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 0 h; (c) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h sem agitação; (d) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h com agitação; (e) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h sem agitação; (f) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 18 h com agitação; (g) 5% (v/v) de H_2SO_4 após 24 h sem agitação; (h) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 24 h sem agitação; (i) 10% (v/v) de H_2SO_4 após 24 h com agitação.



Após utilizar ácido sulfúrico 5% (v/v) durante cerca de 18 horas, constatou-se que o número de partículas flotadas foi menor do que o encontrado com o ácido na concentração de 10% (v/v) (Figuras 41c e 41e). Fato importante observado aqui, foi a "boa" formação de bolhas de CO_2 no fundo do béquer para ambas as concentrações investigadas. Um impulso, favorecido por uma leve agitação manual, promoveu a flotação das partículas que se encontravam no fundo do recipiente (Figura 41d). Entretanto, ainda assim, o número de partículas flotadas continuou visualmente menor em relação ao mesmo ácido na concentração de 10% (v/v) (Figura 41f).

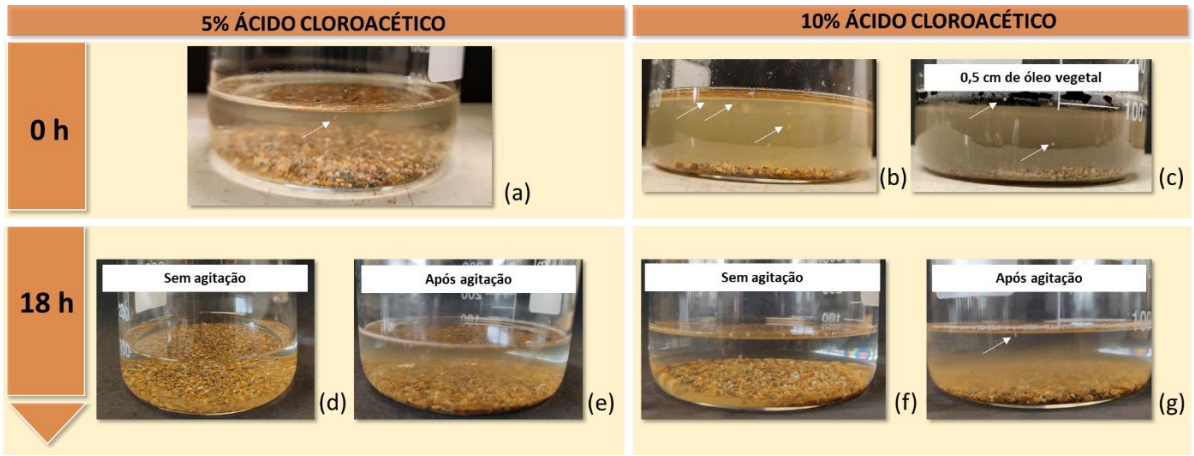
Em geral, após o período de 24 horas, observou-se uma elevação no número de partículas presentes na interface ou junto a solução ácida (Figuras 41g, 41h, 41i).

Embora tenha ocorrido uma maior dissolução das partículas após o seu contato imediato com a solução de ácido sulfúrico 10% (v/v), ficou nítido que a elevação da concentração do ácido favoreceu a obtenção de uma resposta de flotação mais rápida. Infere-se que este resultado tenha ocorrido, pois o aumento da concentração do ácido, acelerou a reação com os carbonatos. Resultado similar foi obtido anteriormente empregando-se a fração -10# +20#, com concentração de 3% (v/v) de ácido sulfúrico,

após 96 horas de ensaio (Figura 31b). Portanto, ao elevar a concentração do H_2SO_4 de 3% (v/v) para 10% (v/v), conseguiu-se reduzir o tempo de flotação em 25%.

Ao avaliar a mesma faixa granulométrica, mas com 5 e 10% (m/v) de ácido cloroacético, verificou-se a ocorrência da reação, com liberação de CO_2, porém com ação do ácido menos agressiva, sem haver a dissolução dos carbonatos de forma visível. Decorridos alguns minutos, foi possível observar a flotação de alguma partícula para a concentração de 5% (m/v) de ácido, conforme mostra a Figura 42a. Já com 10% (m/v) de ácido cloroacético, notou-se uma pequena movimentação (elevação) das partículas mais finas, tentando flotar, mas com energias insuficientes para alcançar a superfície. Estas partículas se chocavam com a interface líquido-ar e voltam para o fundo do béquer (Figura 42b). Por esta razão, ou seja, para que estas partículas flotadas permanecessem na interface líquido-ar, pensou-se na utilização de uma camada de óleo, para retê-las. No trabalho de El-Midany (2004), por exemplo, o autor utilizou 0,5 cm de camada de óleo.

Figura 42 - Avaliação das concentrações de 5 e 10% (m/v) de ácido cloroacético para a faixa -10# +20# (a) 5% (m/v) ácido cloroacético após 0 h; (b) 10% (m/v) ácido cloroacético após 0 h; (c) 10% (m/v) ácido cloroacético após 0 h com 0,5 cm de óleo vegetal; (d) 5% (m/v) ácido cloro cloroacético após 18 h sem agitação; (e) 5% (m/v) ácido cloroacético após 18 h com agitação; (f) 10% (m/v) ácido cloroacético após 18 h sem agitação; (g) 10% (m/v) ácido cloroacético após 18 h com agitação.



Da mesma forma, esta camada de óleo vegetal com 0,5 cm, foi utilizada neste trabalho, mas sem sucesso. Algumas partículas ficaram presas na camada de óleo, enquanto outras, se elevavam com alta energia, e se chocavam com a camada de óleo, retornando ao fundo do béquer (Figura 42c).

Após 18 horas utilizando o ácido cloroacético 5% (m/v) não foi possível observar nenhuma flotação das partículas, nem antes, nem após a agitação manual

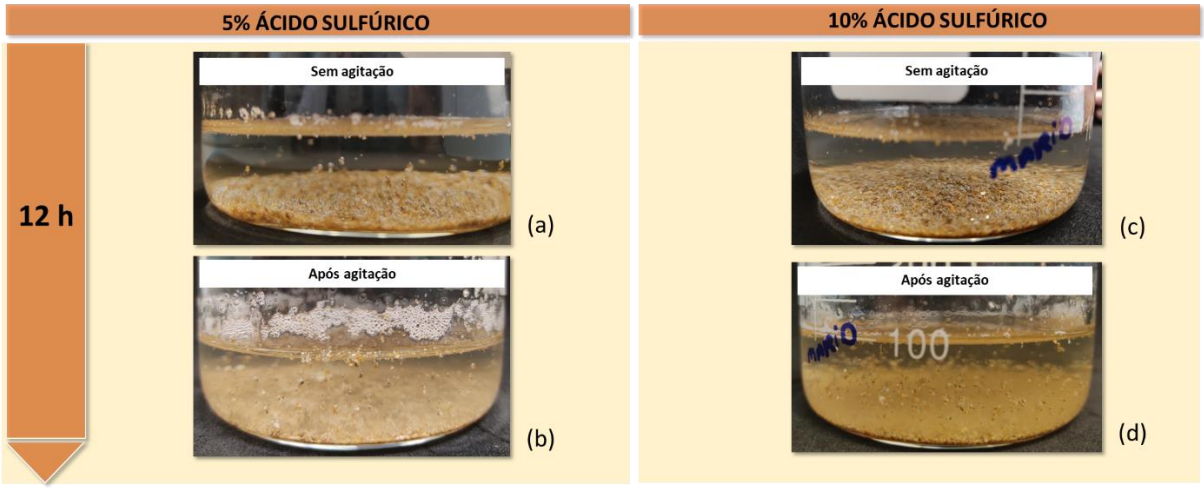
do béquer (Figuras 42d e 42e). O mesmo resultado foi observado para o teste que utilizou a concentração de 10% (m/v) de ácido cloroacético, com a diferença de que uma única partícula flotou e permaneceu na interface após agitação manual do béquer (Figuras 42f e 42g). Diferentemente do ácido sulfúrico, não se observou nenhuma bolha formada presente no fundo do béquer.

Decorridas 24 horas, ainda não foi possível observar partículas flotadas, nem a presença de bolhas na base do béquer. Portanto, não se percebeu nenhuma vantagem em se utilizar a camada de óleo nos testes, pois a sua inserção não promoveu a retenção de partículas.

Com relação aos testes com a fração -20# +65#, utilizando-se ácido sulfúrico 5% (v/v), houve liberação instantânea de CO_2. Esta liberação foi aumentada quando a concentração do ácido passou para 10% (v/v), porém, sem a ocorrência da flotação das partículas. Decorridos alguns instantes, foi possível observar a flotação de algumas partículas bem finas.

Após 12 horas, utilizando-se H_2SO_4 5% (v/v) a presença de poucas partículas na interface começou a ser notada com bolhas formadas no fundo do béquer (Figura 43a). Estas partículas, atreladas as bolhas, foram flotadas após uma pequena agitação manual junto ao béquer. O impulso pode ter propiciado a flotação das partículas que não tinham energia suficiente para iniciar e/ou terminar o movimento. A pressão da coluna de ácido, neste caso, exerceu uma força superior que impediu ou dificultou a flotação (Figuras 43b).

Figura 43 - Avaliação das concentrações de 5 e 10% (v/v) de ácido sulfúrico para a faixa -20# +65# (a) 5% (v/v) H_2SO_4 após 12 h sem agitação; (b) 5% (v/v) H_2SO_4 após 12 h com agitação; (c) 10% (v/v) H_2SO_4 após 12 h sem agitação; (d) 10% (v/v) H_2SO_4 após 12 h com agitação.

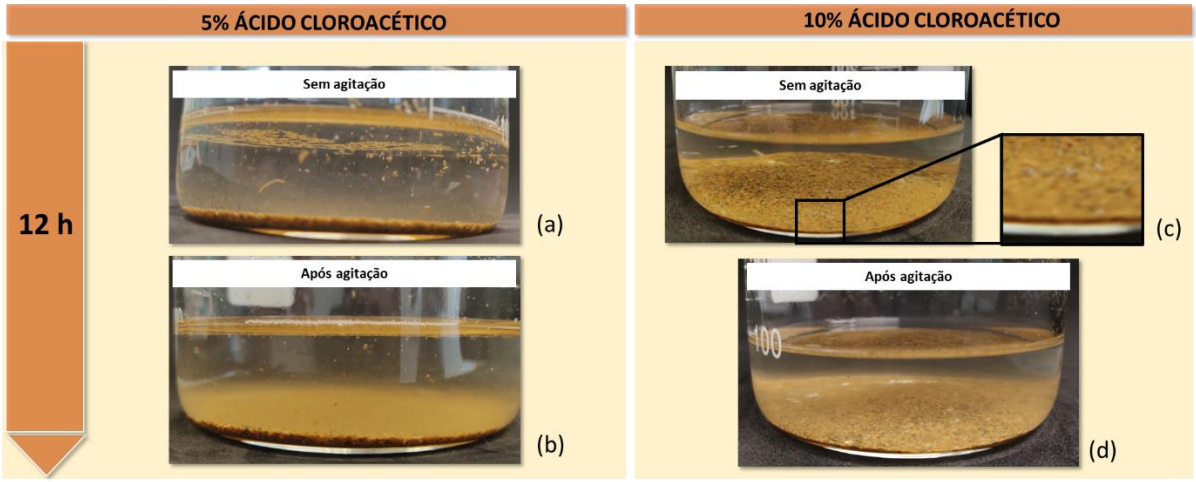


Analisando a concentração de 10% (v/v) de ácido sulfúrico, após agitação manual do béquer, foi possível observar um maior número de partículas em suspensão do que empregando-se 5% (v/v) de concentração. A Figura 43d mostra o ocorrido.

Para a faixa -20# +65# utilizando-se o ácido cloroacético 5% (m/v), foi possível também observar algumas partículas flotando após alguns minutos de reação. Com a elevação da concentração do ácido para 10% (m/v), não houve qualquer liberação instantânea de CO_2, porém, após alguns minutos a liberação lenta de CO_2 foi observada ocorrendo a flotação de uma quantidade pequena de partículas, mas em quantidade maior do que aquela conseguida com a concentração de 5% (m/v)

Após 12 horas utilizando ácido cloroacético percebeu-se que a concentração de 5% (m/v) promovia poucas partículas flotadas na interface (Figura 44a), mas sem a presença de bolhas no fundo do béquer. Mesmo após agitação manual do béquer, não ocorreu flotação de partículas (Figura 44b). Já nos testes que empregaram a concentração de 10% (m/v) de ácido cloroacético, não haviam particulas flotadas, no entanto pouquíssimas bolhas na base do béquer foram observadas. Após agitação manual do recipiente, não houve flotação das partículas (Figuras 44c e 44d).

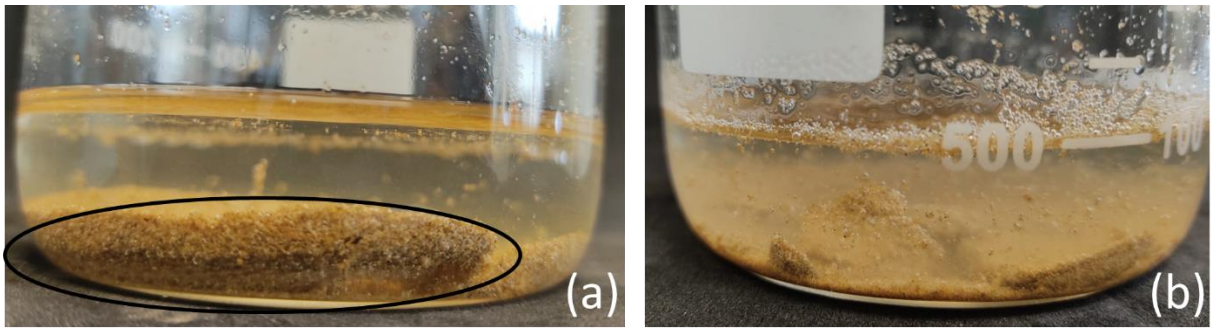
Figura 44 - Avaliação das concentrações de 5 e 10% (m/v) de ácido cloroacético para a faixa -20# +65# (a) 5% (m/v) ácido cloroacético após 12 h sem agitação; (b) 5% (m/v) ácido cloroacético após 12 h com agitação; (c) 10% (m/v) ácido cloroacético após 12 h sem agitação; (d) 10% (m/v) ácido cloroacético após 12 h com agitação.



Para a faixa -65# +200#, com o emprego do ácido sulfúrico, percebeu-se no início da reação uma pequena liberação de CO_2 instantânea, sem, contudo, haver a flotação das partículas. Decorridos alguns minutos o processo de floculação das

partículas foi iniciado. Após 12 horas, a presença de um grande floco presente no fundo do béquer foi notada. Este floco se quebrou após agitação manual com o auxílio de uma barra de vidro, mas sem se desintegrar totalmente. Este fato desencadeou a liberação e flotação de alguns flocos, conforme Figuras 45a e 45b. Mais uma vez ficou claro que para realizar a flotação reativa nas condições testadas, a faixa -65# +200# não foi adequada. Este baixo desempenho foi confirmado posteriormente, com a realização da Difração de Raio-X, que mostrou que não há a presença de carbonatos, conforme Figura 23.

Figura 45 - Flotação reativa da faixa -65# +200# com 10% (v/v) de H_2SO_4 após 12 horas (a) Antes da agitação (b) Após agitação



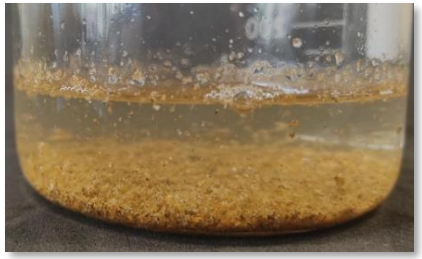
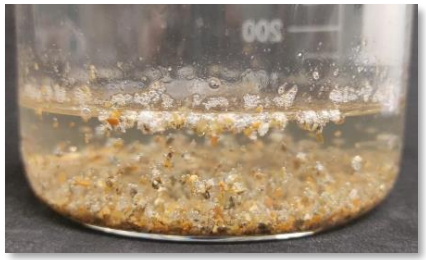
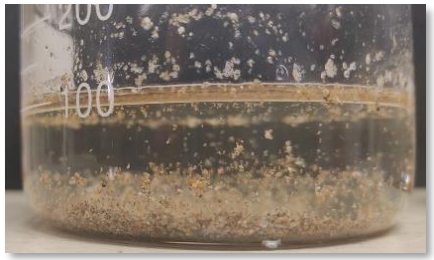
4.5.6 Avaliação do método de condicionamento

Nos testes realizados para avaliar o método de condicionamento (borrifador de PVA ou agitação mecânica a 300 rpm, por 20 minutos, com 30% de sólidos) foram utilizados 100 ml de H_2SO_4 10% (v/v) e PVA 1% (m/v). As frações -10# +20# e -20# +65# foram avaliadas e os resultados são mostrados no Quadro 1.

Quadro 1 - Avaliação do método de condicionamento

Tempo (horas)	Faixa granulométrica	Agitação mecânica	Borrifador
0	-10# +20#	Flotação de alguma partícula e liberação de CO_2	Flotação de alguma partícula e liberação de CO_2
0	-20# +65#	Flotação de alguma partícula e liberação de CO_2	Flotação de alguma partícula e liberação de CO_2
2	-10# +20#	Flotação de algumas partículas	Maior flotação de partículas do que empregando agitador

2	-20# +65#	Algumas partículas flotaram	Poucas partículas estavam na interface, outras em ascensão
4	-10# +20#	Algumas partículas estavam na interface, outras em ascensão	Maior número de partículas na interface e se deslocando, do que empregando agitador
4	-20# +65#	Algumas partículas se encontravam na interface, outras em ascensão	Algumas partículas na interface, outras se deslocando

			
6	-10# +20#	Incremento no número de partículas em ascensão e na interface	Incremento no número de partículas em ascensão e na interface
			
6	-20# +65#	Aumento do número de partículas em ascensão	Aumento do número de partículas em ascensão
			

As observações realizadas para ambos os testes e para as duas frações granulométricas são similares, ou seja, há um aumento gradativo de partículas flotadas. Porém o método utilizando o borrifador favoreceu a flotação. A mesma conclusão foi descrita por El-Midany (2004) em seu trabalho de doutorado. Como este método tem a vantagem de economizar tempo e energia para condicionar as partículas, foi adotado para dar prosseguimento aos testes.

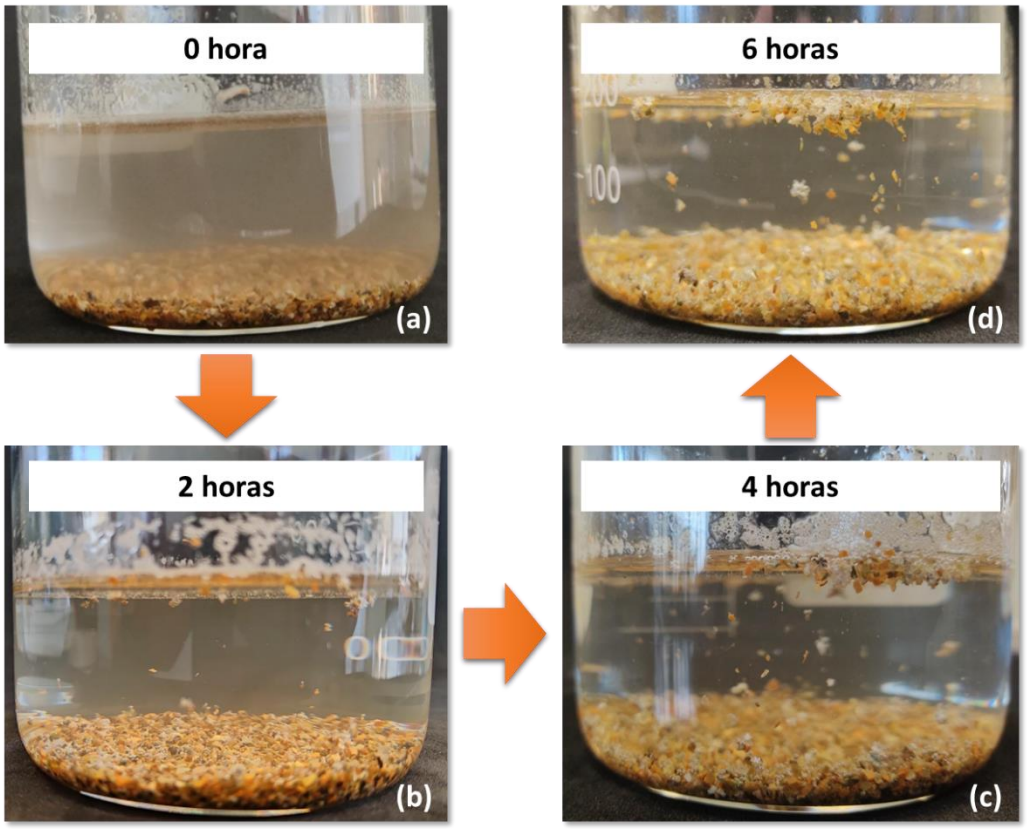
Comparando as frações -10# +20# e -20# +65#, após 6 horas de flotação (Quadro 1), com os testes realizados com as mesmas granulometrias, porém após 18 e 12 horas, respectivamente (Figuras 41f e 43d), visualmente não se observou diferença no flotado. Mas como o elevado tempo de flotação acaba influenciando/gerando a dissolução dos carbonatos, optou-se por escolher o tempo de 6 horas para os próximos testes.

Embora tenha se percebido uma mudança na tonalidade das amostras, de marrom para um tom mais claro, de 4 para 6 horas, devido possivelmente a dissolução dos carbonatos, com apenas 4 horas, o número de partículas flotadas foi menor, o que contribuiu também na escolha do tempo ideal de flotação.

Por não notar uma diferenciação clara entre a camada de flotado e afundado, decidiu-se avaliar o volume de 200 ml para a solução de H_2SO_4 10% (v/v) e 1% (m/v) de PVA. Neste teste foi empregado somente a fração -10# +20# com uma massa suficiente para formar uma monocamada no fundo do béquer de 600 mL. Na sequência, o minério foi condicionado borrifando a solução do polímero recobridor. O teste também foi conduzido até o período de 6 horas.

As observações bem como os registros fotográficos realizados ao longo deste teste estão na Figura 46.

Figura 46 - Flotação ao longo de 6 horas empregando 200 ml de H_2SO_4 10% (v/v) e 1% (m/v) de PVA (a) Após 0 h; (b) Após 2 h; (c) Após 4 h; (d) Após 6 h

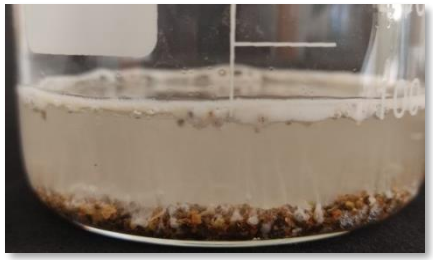
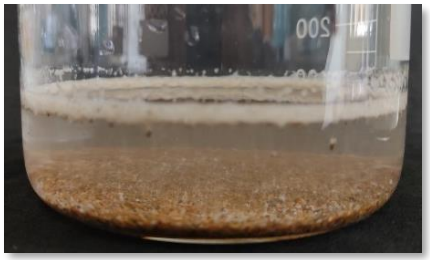
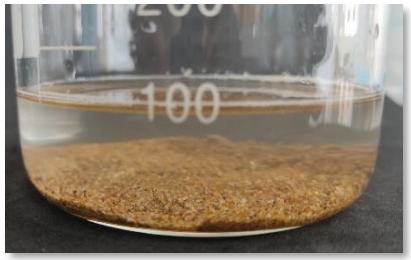


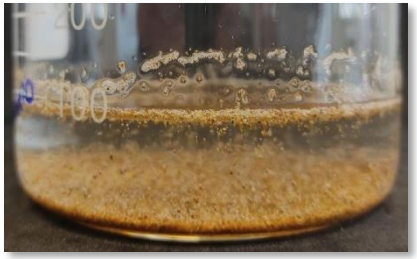
Pode-se notar claramente na imagem acima a evolução do número de partículas flotadas ao longo do tempo com uma evidente separação entre flotado e afundado. Porém percebe-se que mesmo empregando somente 100 ml de solução a mais (200 ml no total), em relação aos testes anteriores que empregavam 100 ml, a pressão é muito alta para que as partículas consigam vencê-la. Nota-se um número muito menor de partículas ainda tentando ascender. Por isso a opção pela continuidade do volume de solução ácida de 100 ml.

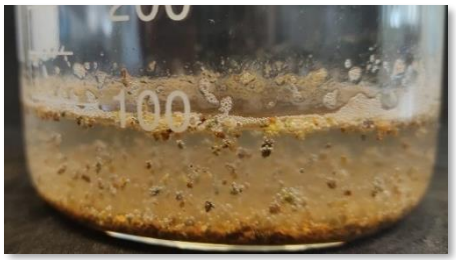
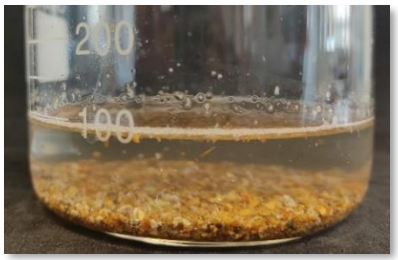
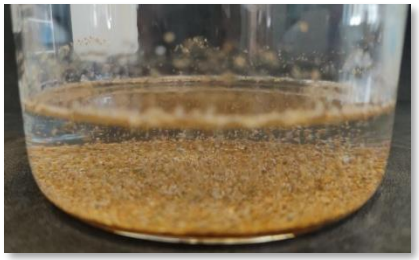
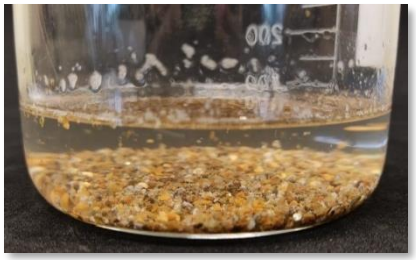
4.5.7 Avaliação de H_3PO_4 e H_3PO_4/H_2SO_4

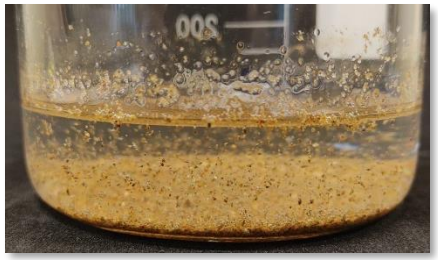
As observações para este teste empregando H_3PO_4 10% (v/v) e uma mistura de H_3PO_4 com H_2SO_4 10% (v/v) podem ser vistas no Quadro 2.

Quadro 2 - Evolução dos ensaios com H_3PO_4 e H_3PO_4/H_2SO_4

Hora	Faixa	Ácido fosfórico	Ácido Fosfórico + Sulfúrico
0	-10# +20#	Alta liberação de CO_2. Flotação instantânea de partículas. Diferentemente do comportamento observado com ácido cloroacético 10% (v/v) e PVA (1% m/v), as partículas neste teste flotaram com menos energia e permaneceram na interface.	Houve liberação de CO_2, mas em quantidade bem menor. Não houve flotação de partículas.
			
0	-20# +65#	Alta liberação de CO_2 com ocorrência de flotação imediata das partículas	Pouquíssima liberação de CO_2. As partículas não flotaram.
			

<table>
<tr><td rowspan="2">2</td><td rowspan="2">-10#
+20#</td><td>Aumento do número de partículas na interface e partículas em ascensão</td><td>Pouquíssimas partículas flotadas</td></tr>
<tr><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td rowspan="2">2</td><td rowspan="2">-20#
+65#</td><td>Partículas na interface e em ascensão</td><td>Algumas partículas na interface e outras ainda no meio aquoso</td></tr>
<tr><td>  </td><td> </td></tr>
<tr><td>4</td><td>-10#
+20#</td><td>Maior número de partículas flotadas e presença de partículas em ascensão</td><td>Poucas partículas na interface</td></tr>
</table>

			
4	-20# +65#	Maior número de partículas em ascensão	Número pequeno de partículas em ascensão. Menor que as observadas no teste somente com H_3PO_4
			
6	-10#+20#	Maior número de partículas na interface	Número de partículas flotadas inferior ao teste com H_3PO_4
			

6	-20# +65#	Maior número de partículas na interface líquido/ar e meio aquoso	Em comparação com o teste empregando somente H_3PO_4, há um menor número de partículas na interface líquido/ar e meio aquoso
			

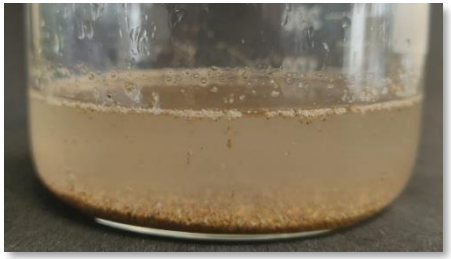
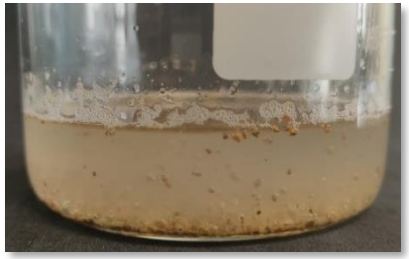
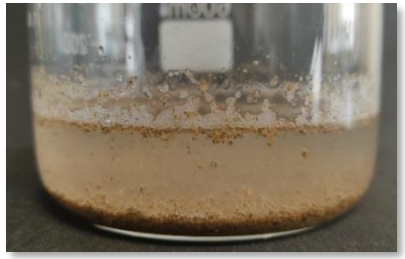
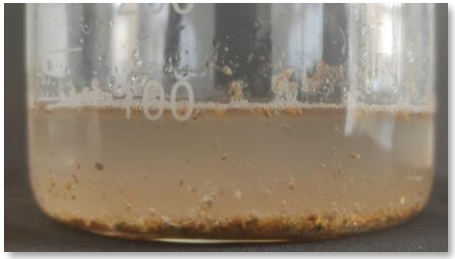
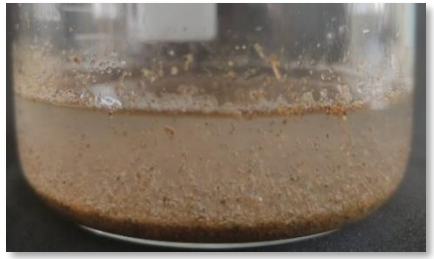
Conforme foi observado, o emprego de ácido fosfórico favoreceu a flotação das partículas nas duas frações granulométricas avaliadas, sendo os seus resultados mais intensos do que aquele empregando somente ácido sulfúrico ou quando empregado em conjunto com o ácido sulfúrico. Este foi o motivo por optar por seguir com o ácido fosfórico como uma alternativa ao ácido sulfúrico.

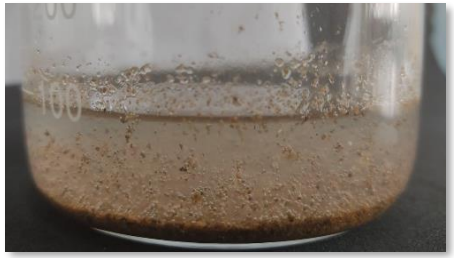
4.5.8 Avaliação da concentração de 0,5% (m/v) de PVA

A avaliação de uma menor concentração de PVA foi realizada utilizando-se as duas frações granulométricas, -10# +20# e -20# +65#, bem como 100 ml da solução de ácido fosfórico 10% (v/v). O condicionamento das partículas foi realizado borrifando-se solução de PVA a 0,5% (m/v).

Segundo observações realizadas, a partir do Quadro 3, depois de 6 horas houve a flotação de menor quantidade de partículas para ambas as faixas do que quando se empregou PVA 1% (m/v) (Quadro 2). Entretanto, com a ocorrência de floculação utilizando-se PVA 3% (m/v), optou-se por escolher a concentração de 0,5% (m/v) como limite inferior e 1% (m/v) como limite superior e avaliar esta variável em conjunto com outras.

Quadro 3 - Evolução dos testes com PVA 0,5% (m/v)

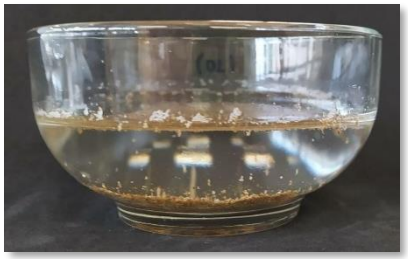
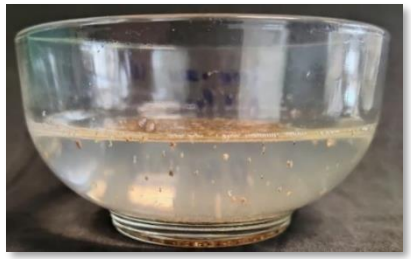
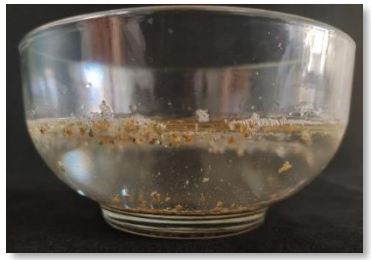
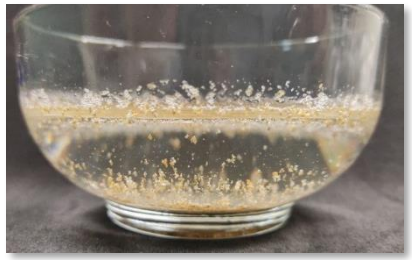
Hora	-10# +20#	-20# +65#
0		
2		
4		

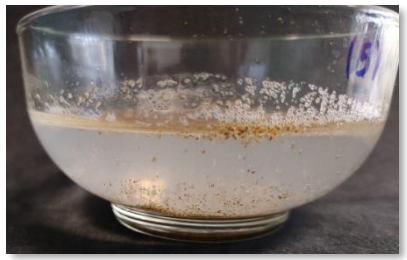
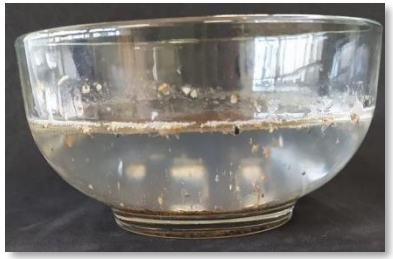
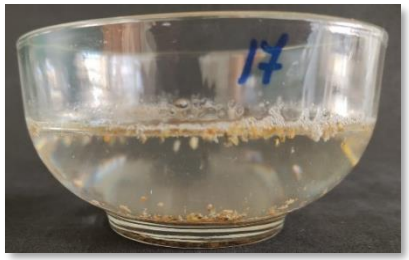
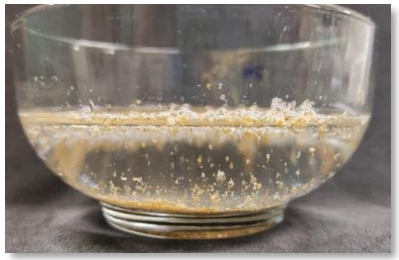
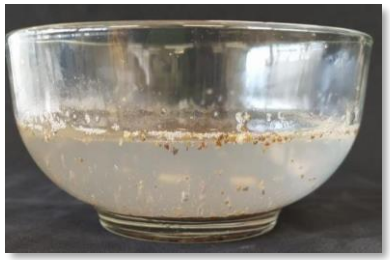
6		

4.5.9 Ensaios de flotação – Planejamento Fatorial 2^4

A fim de realizar uma análise quantitativa dos testes de flotação reativa, o ensaio do planejamento fatorial 2^4 foi realizado em duplicata considerando-se 95% de confiança e intervalo bilateral, utilizando-se a ferramenta estatística Minitab® 18.1, cujos resultados foram avaliados em função da perda mássica, teores de P_2O_5 e MgO e relação CaO/P_2O_5. O Quadro 4 ilustra os ensaios de flotação após o período de 6 horas e a Tabela 17 mostra os resultados médios obtidos em cada teste.

Quadro 4 - Flotados dos testes do Planejamento Fatorial 2^4

(1) -10# +20#, Ácido sulfúrico 5% (v/v), PVA 0,5% (m/v)	**(2)** -20# +65#, Ácido sulfúrico 5% (v/v), PVA 0,5% (m/v) 	**(3)** -10# +20#, Ácido fosfórico 5% (v/v), PVA 0,5% (m/v) 
(4) -20# +65#, Ácido fosfórico 5% (v/v), PVA 0,5% (m/v)	**(5)** -10# +20#, Ácido sulfúrico 10% (v/v), PVA 0,5% (m/v) 	**(6)** -20# +65#, Ácido sulfúrico 10% (v/v), PVA 0,5% (m/v) 
(7) -10# +20#, Ácido fosfórico 10% (v/v), PVA 0,5% (m/v)	**(8)** -20# +65#, Ácido fosfórico 10% (v/v), PVA 0,5% (m/v)	**(9)** -10# +20#, Ácido sulfúrico 5% (v/v), PVA 1% (m/v)

		
(10) -20# +65#, Ácido sulfúrico 5% (v/v), PVA 1% (m/v)	**(11)** -10# +20#, Ácido fosfórico 5% (v/v), PVA 1% (m/v) 	**(12)** -20# +65#, Ácido fosfórico 5% (v/v), PVA 1% (m/v)
(13) -10# +20#, Ácido sulfúrico 10% (v/v), PVA 1% (m/v) 	**(14)** -20# +65#, Ácido sulfúrico 10% (v/v), PVA 1% (m/v) 	**(15)** -10# +20#, Ácido fosfórico 10% (v/v), PVA 1% (m/v) 
(16) -20# +65#, Ácido fosfórico 10% (v/v), PVA 1% (m/v)		

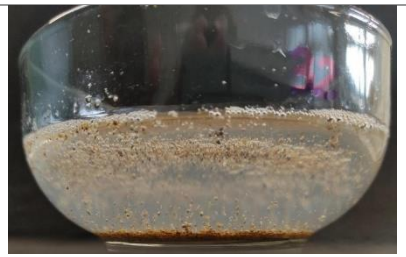
		

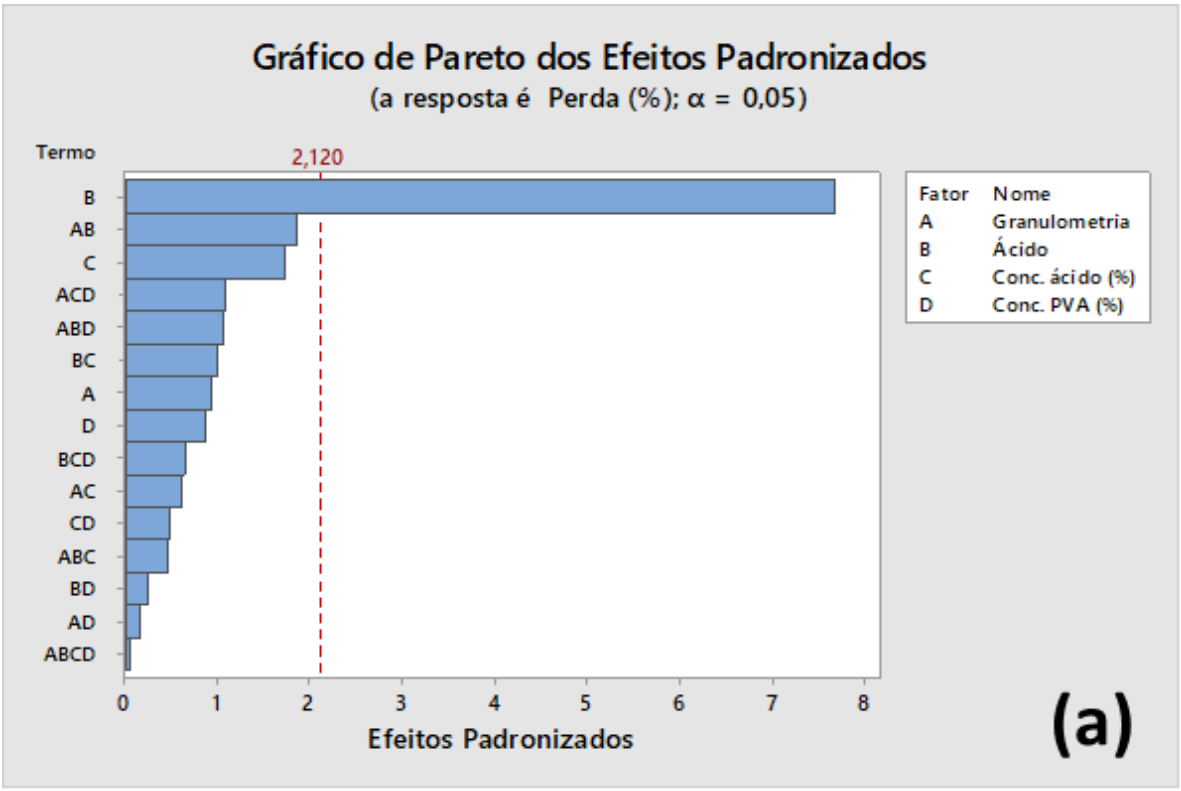
Tabela 17- Resultados médios do Planejamento Fatorial 2^4

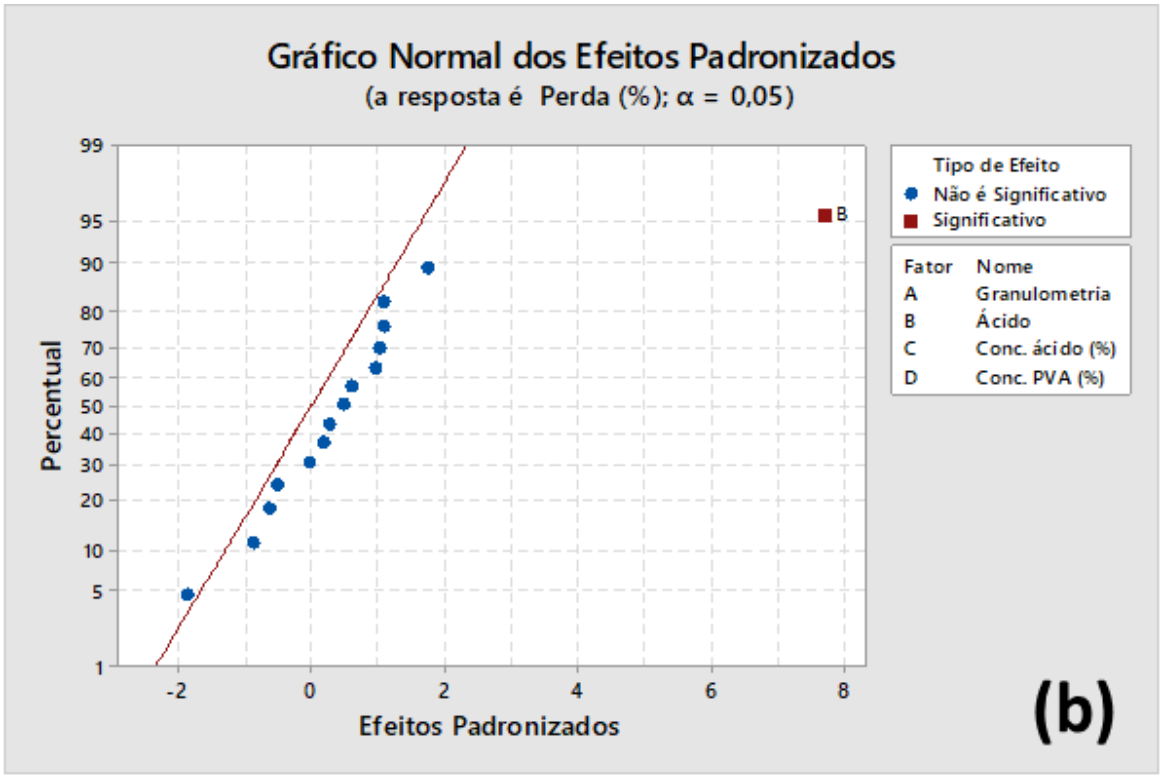
Teste	Perda mássica (%)	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	BaO (%)	SrO (%)	Nb_2O_5 (%)	CaO /P_2O_5
1	2,78	12,15	8,58	4,88	24,62	1,74	4,40	22,89	0,16	0,34	0,19	2,03
2	10,11	9,02	8,05	6,73	24,66	1,64	4,16	26,04	0,13	0,30	0,15	2,74
3	17,31	16,59	10,32	6,65	23,98	2,60	5,51	26,50	0,17	0,35	0,24	1,46
4	13,89	14,57	8,97	9,15	23,43	2,29	4,92	28,93	0,12	0,30	0,18	1,62
5	5,28	11,98	9,16	4,70	26,11	1,37	4,91	24,27	0,16	0,34	0,20	2,18
6	9,44	8,71	7,30	5,88	24,89	1,09	4,27	26,07	0,13	0,30	0,15	2,87
7	23,33	13,56	11,08	7,17	22,06	2,47	5,87	30,32	0,16	0,33	0,24	1,63
8	20,00	15,63	9,09	9,26	21,86	2,23	5,10	30,70	0,13	0,29	0,18	1,51
9	3,98	12,44	9,70	4,92	26,11	1,72	5,14	24,12	0,21	0,36	0,19	2,10
10	5,00	8,36	7,12	6,17	22,93	1,39	3,80	24,25	0,11	0,28	0,13	2,74
11	17,78	13,87	11,33	7,53	23,26	2,60	6,01	28,11	0,16	0,32	0,21	1,68

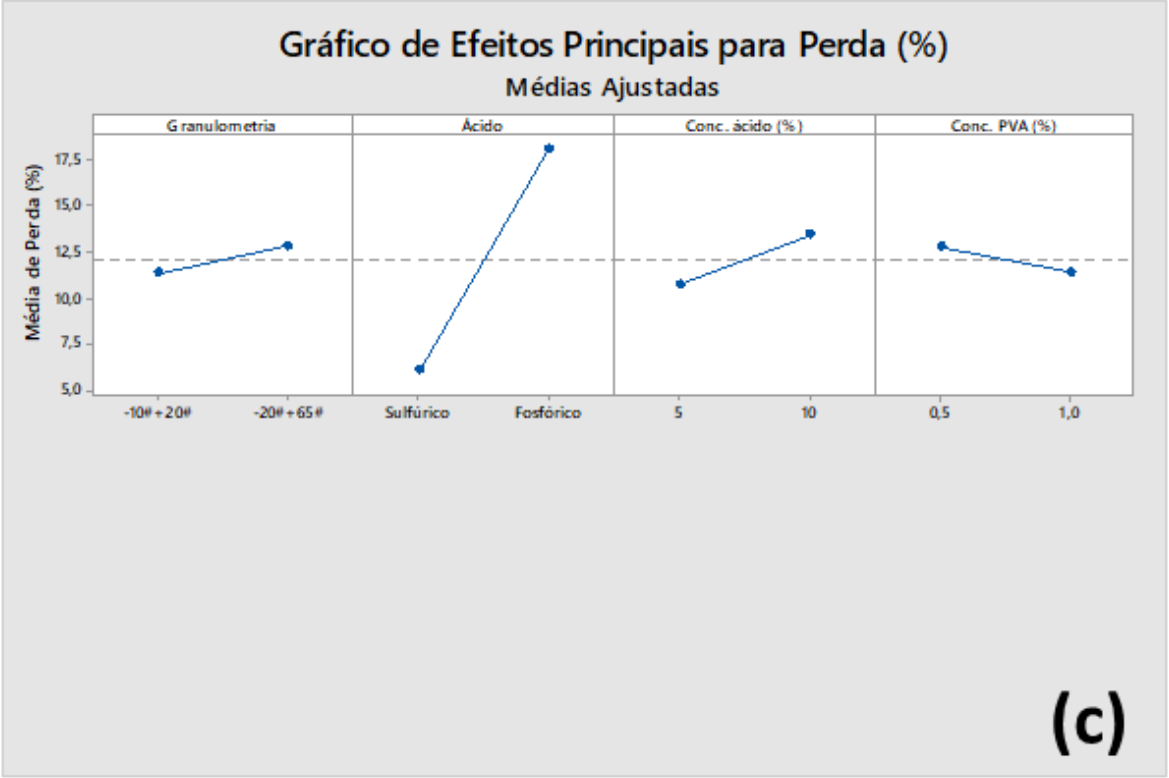
12	15,00	12,95	9,03	9,60	23,74	2,48	4,90	29,93	0,10	0,31	0,17	1,84
13	3,33	12,64	8,77	4,53	25,80	1,35	4,63	23,28	0,16	0,34	0,20	2,04
14	8,33	8,92	7,31	5,77	24,42	1,11	4,17	25,68	0,13	0,30	0,16	2,75
15	16,94	16,81	10,12	6,51	21,28	2,42	5,59	27,94	0,17	0,32	0,21	1,35
16	20,78	11,58	9,49	9,41	22,69	2,37	5,43	32,44	0,11	0,29	0,18	1,96

Observou-se que, após a secagem das amostras houve uma redução mássica. Acredita-se que a dissolução dos carbonatos tenha sido a principal causa uma vez que se tentou minimizar ao máximo a perda de massa durante o manuseio do flotado e afundado. Assim, após o cálculo das diferenças de massas final e inicial, os dados de perda mássica foram inseridos e tratados pelo software estatístico Minitab® 18.1 e os gráficos de Pareto, Normal e de Efeitos Principais foram gerados (Figuras 47a, 47b e 47c, respectivamente).

Figura 47 - Perda Mássica Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais



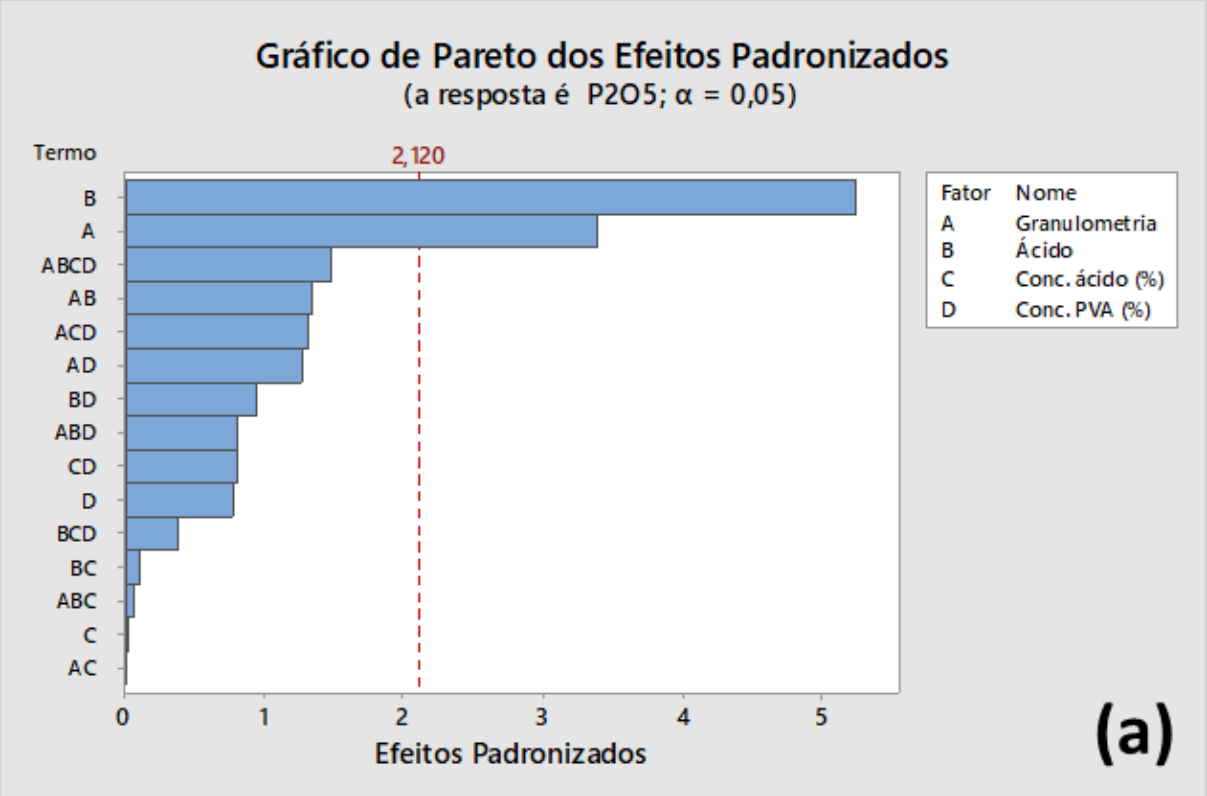


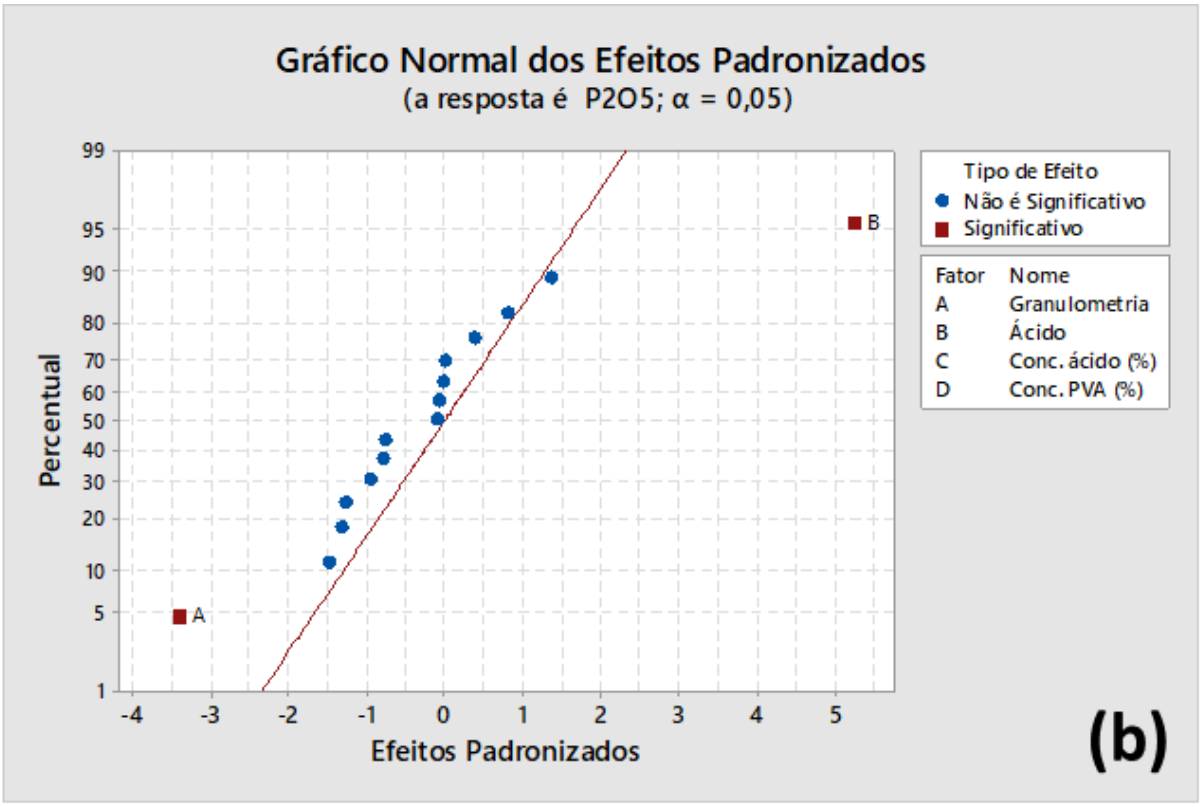


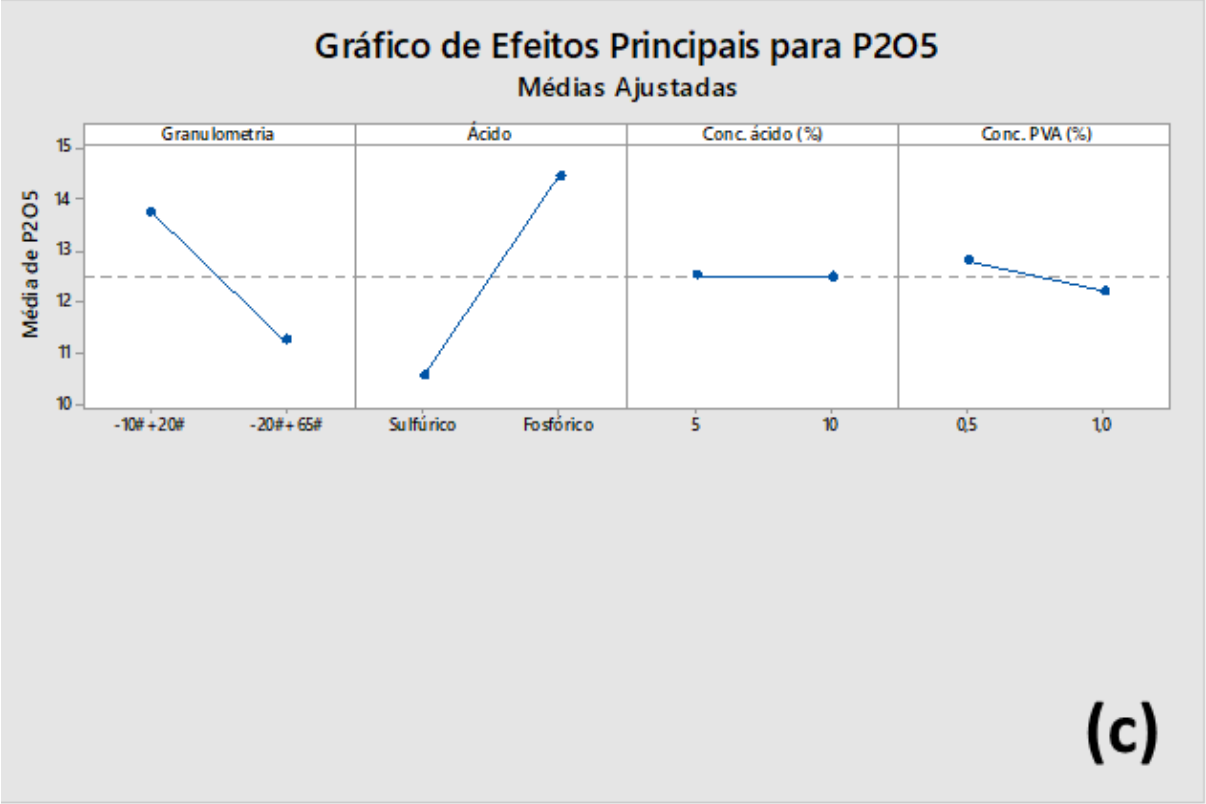
De acordo com a Figura 47a, a única variável a influenciar a dissolução dos carbonatos foi a variável “Tipo de ácido”. Quando o ácido sulfúrico foi substituído pelo fosfórico, houve favorecimento da dissolução, conforme mostra as Figuras 47b e 47c.

De posse dos resultados das análises químicas, os teores de P_2O_5 foram inseridos no Minitab® 18.1 objetivando a análise das variáveis significativas nesta resposta, bem como sua influência no processo. Para isto foram gerados e plotados os gráficos de Pareto, Normal e de Efeitos Principais (Figuras 48a, 48b e 48c, respectivamente).

Figura 48 - Teor de P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais





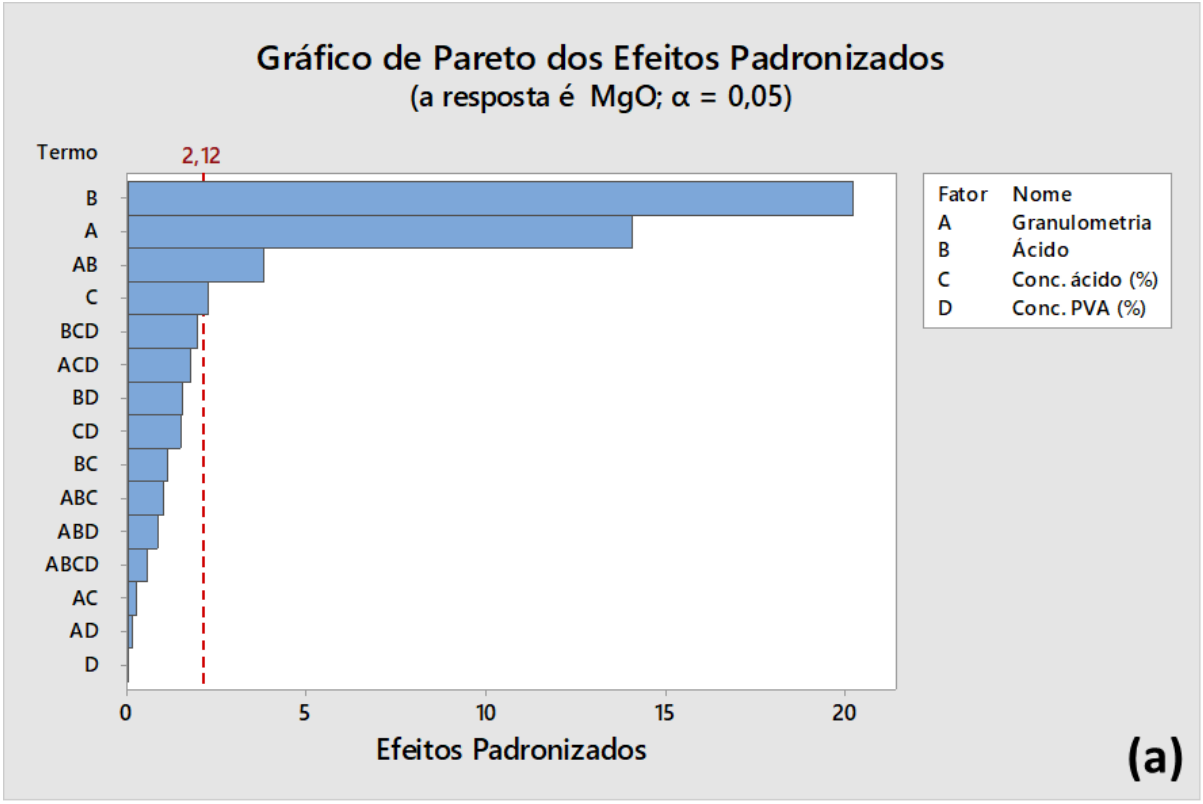


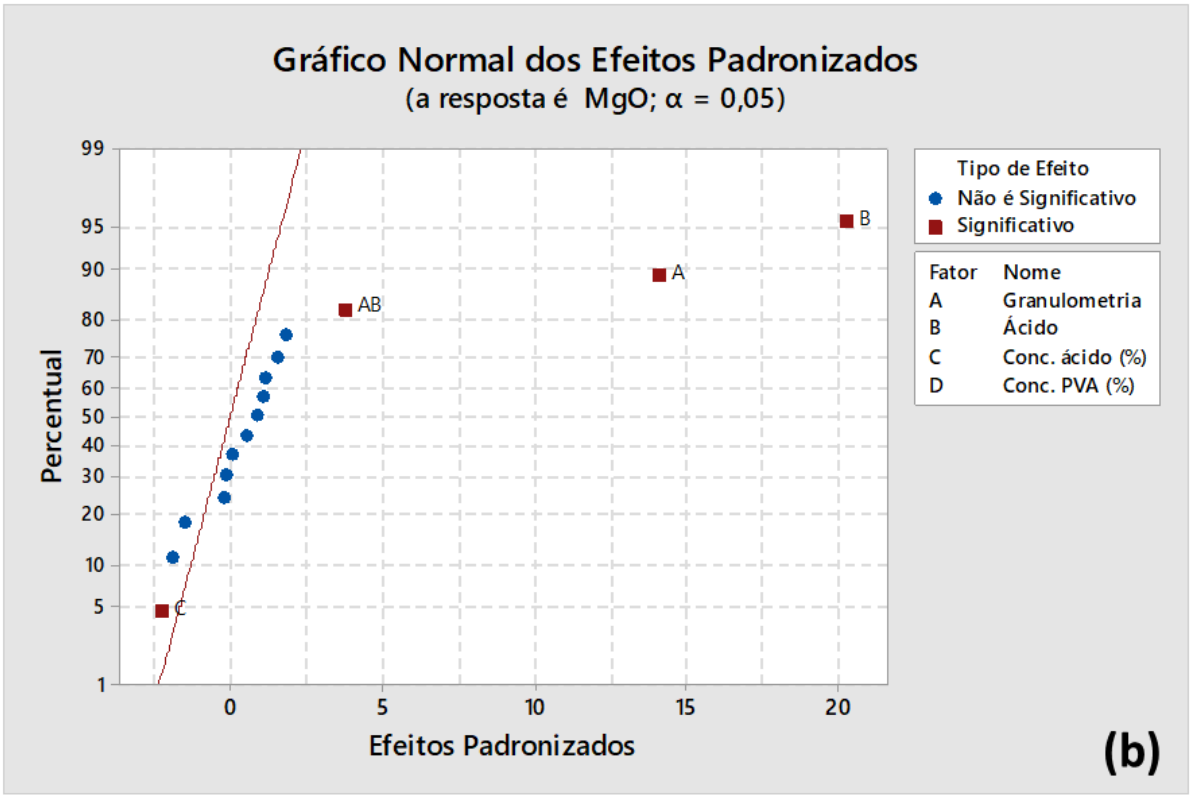
De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 48a), as variáveis granulometria e tipo de ácido influenciaram no teor de P_2O_5. A Figura 48b mostra que a granulometria

influenciou negativamente na resposta. Portanto, a alteração da faixa granulométrica de -10# +20# para -20# +65#, promoveu a redução do teor de P_2O_5 (Figura 48c). Entretanto, deve-se considerar que o teor de alimentação da faixa -20# +65# é mais pobre em P_2O_5 do que a faixa -10# +20#, sendo respectivamente, 12,31% e 14,2%. E, portanto, como o teste de flotação não está concentrando a apatita exclusivamente, é plausível que uma alimentação mais pobre em P_2O_5 obtenha um concentrado com teor mais baixo. Já o parâmetro tipo de ácido influenciou positivamente no processo. A substituição do ácido sulfúrico (5%) pelo fosfórico (5%) desencadeou o aumento máximo do teor de P_2O_5 em 37%, quando foi empregada a faixa -10# +20# e 0,5% PVA. Enquanto para a faixa -20# +65# com 0,5% de PVA, ao passar do ácido sulfúrico 10% para fosfórico 10% o aumento do teor de P_2O_5 foi de 79%. Acredita-se que este fato tenha ocorrido devido ao favorecimento da dissolução dos carbonatos empregando ácido fosfórico, elevando assim, o teor de fósforo na solução.

Por ser um parâmetro avaliado industrialmente, o teor de MgO também foi analisado. As Figuras 49a e 49b, mostram o comportamento deste parâmetro através da plotagem dos gráficos de pareto e normal.

Figura 49 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal

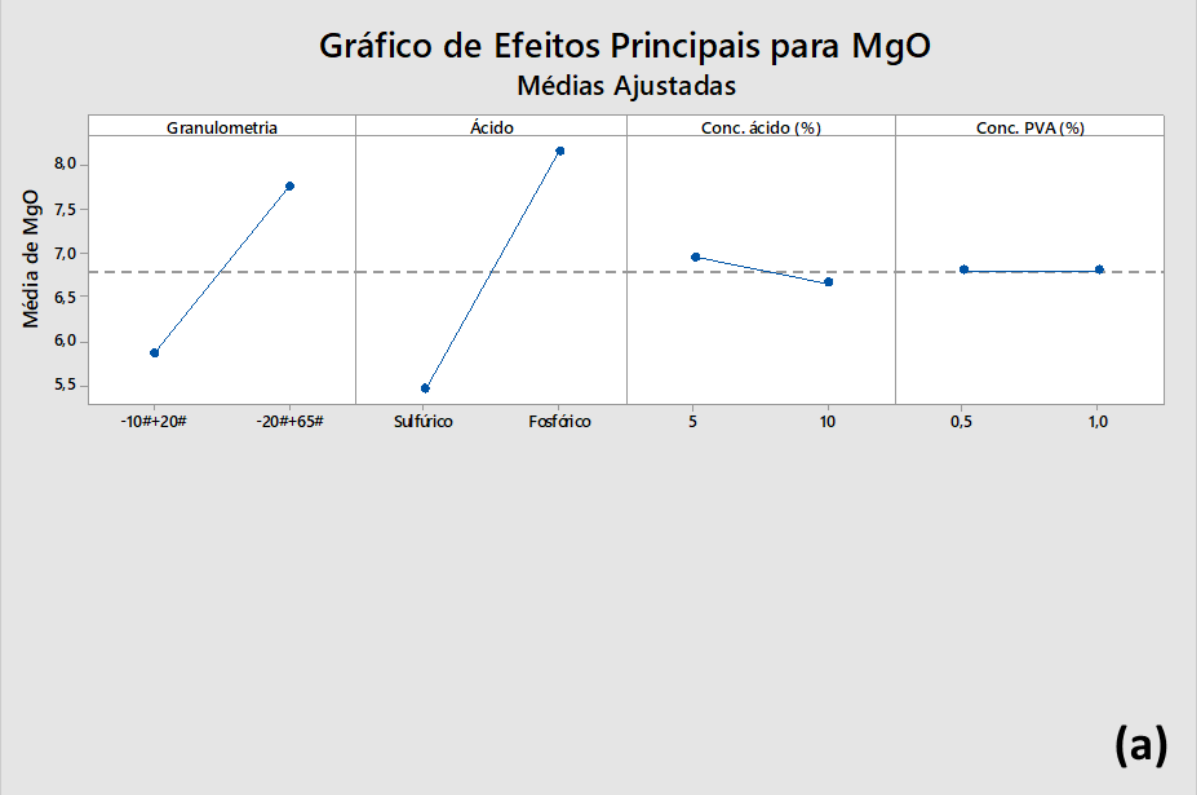


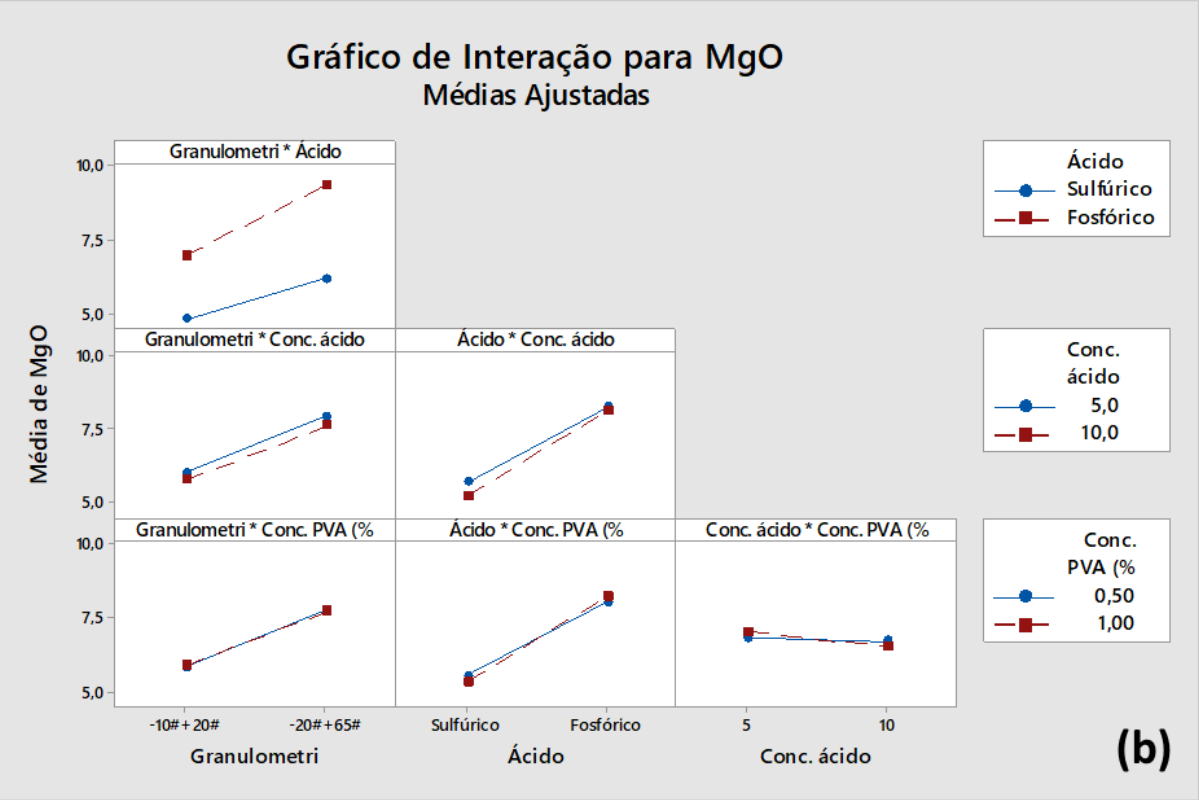


De acordo com a Figura 49a, as variáveis “Tipo de ácido”, “Granulometria” e “Concentração do ácido”, bem como a interação entre “Granulometria” e “Tipo de

ácido", influenciaram na resposta teor de MgO. Enquanto a concentração do ácido influenciou de forma negativa (redução do teor com a elevação da concentração), as demais variáveis e interação entre granulometria e tipo de ácido, afetaram de forma positiva os resultados (Figura 49b). A alteração da faixa granulométrica de -10# +20# para -20# +65#, bem como a substituição do ácido sulfúrico para o fosfórico, promoveu o aumento do teor de MgO no concentrado (Figura 50a). Entretanto, assim como foi discutido para o teor de P_2O_5, o teor de MgO da faixa -20# +65# é mais alto que da faixa -10# +20#, iguais a 9,98% e 7,43%, respectivamente. Fato este que pode estar influenciando nos resultados do teste, visto que a faixa -20# +65# possui dolomita em sua composição, além da flogopita (silicato composto por magnésio).

Figura 50 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Efeitos Principais; (b) Gráfico de Interação



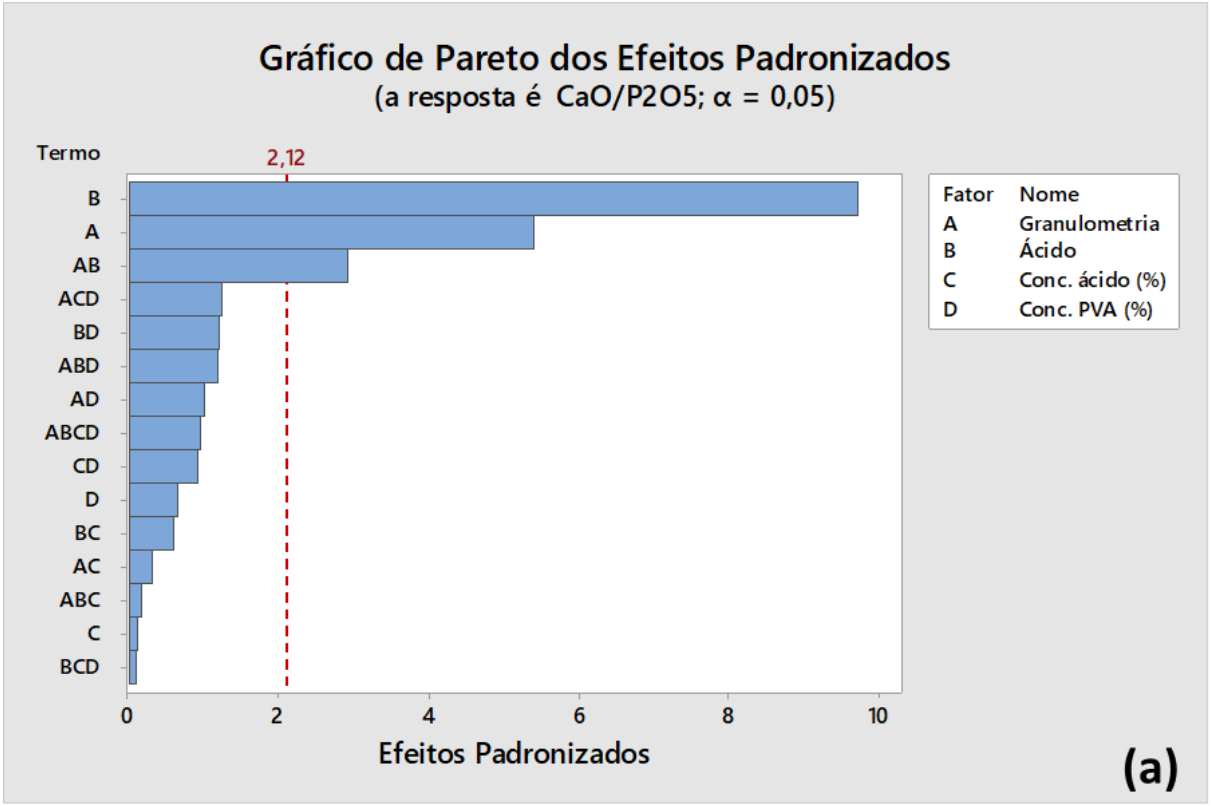


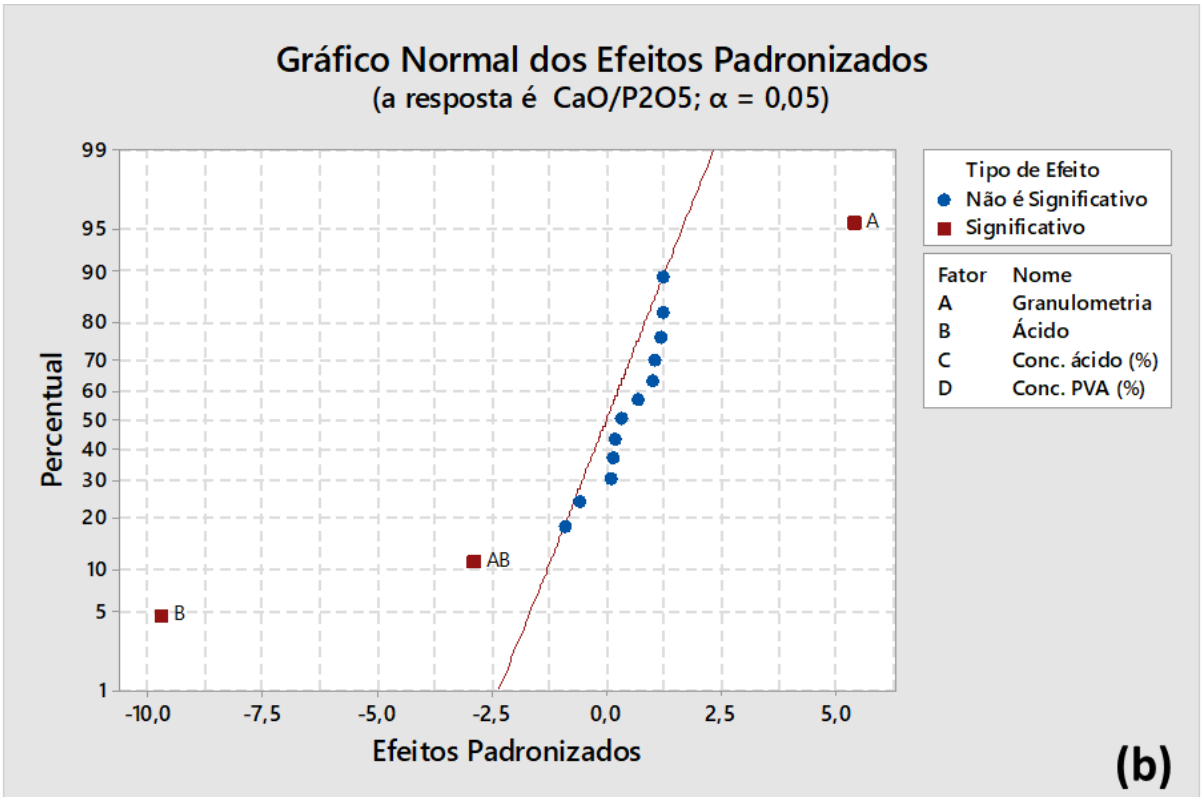
Com relação ao efeito da interação entre granulometria e tipo de ácido, sobre o teor de MgO, constatou-se a ocorrência de um favorecimento da elevação do teor de MgO no concentrado, quando se alterou, tanto a faixa granulométrica de -10# +20# para -20#+65#, quanto o tipo de ácido (ácido sulfúrico para fosfórico).

Infere-se que o ácido fosfórico atue eficientemente na lixiviação da calcita, permitindo a visualização imediata da interação, ao liberar o CO_2. Mas para a dolomita, para haver a sua maior dissolução e consequente redução do MgO é necessário o ácido sulfúrico, por ser um ácido mais forte. O trabalho de Li *et al*. (2021) corrobora com tal inferência. No artigo publicado pelos autores, eles investigaram a eficiência da lixiviação de minério fosfático para recuperação de terras raras. Empregando solução de ácido fosfórico com concentração de 25% em peso, a eficiência da lixiviação no minério fosfático aumentou seguindo a ordem: quartzo, aluminossilicato, pirita, fluorapatita, dolomita e calcita (LI *et al.* 2021).

Outro parâmetro químico importante avaliado pela indústria mineral é a relação CaO/P_2O_5. Por esse motivo também foi analisado, tendo seus valores inseridos no software estatístico Minitab® 18.1, a fim de serem investigados em relação as variáveis estudadas. As Figuras 51a e 51b mostram o comportamento do referido parâmetro por meio da plotagem dos gráficos de pareto e normal.

Figura 51 - Teor de CaO/ P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal



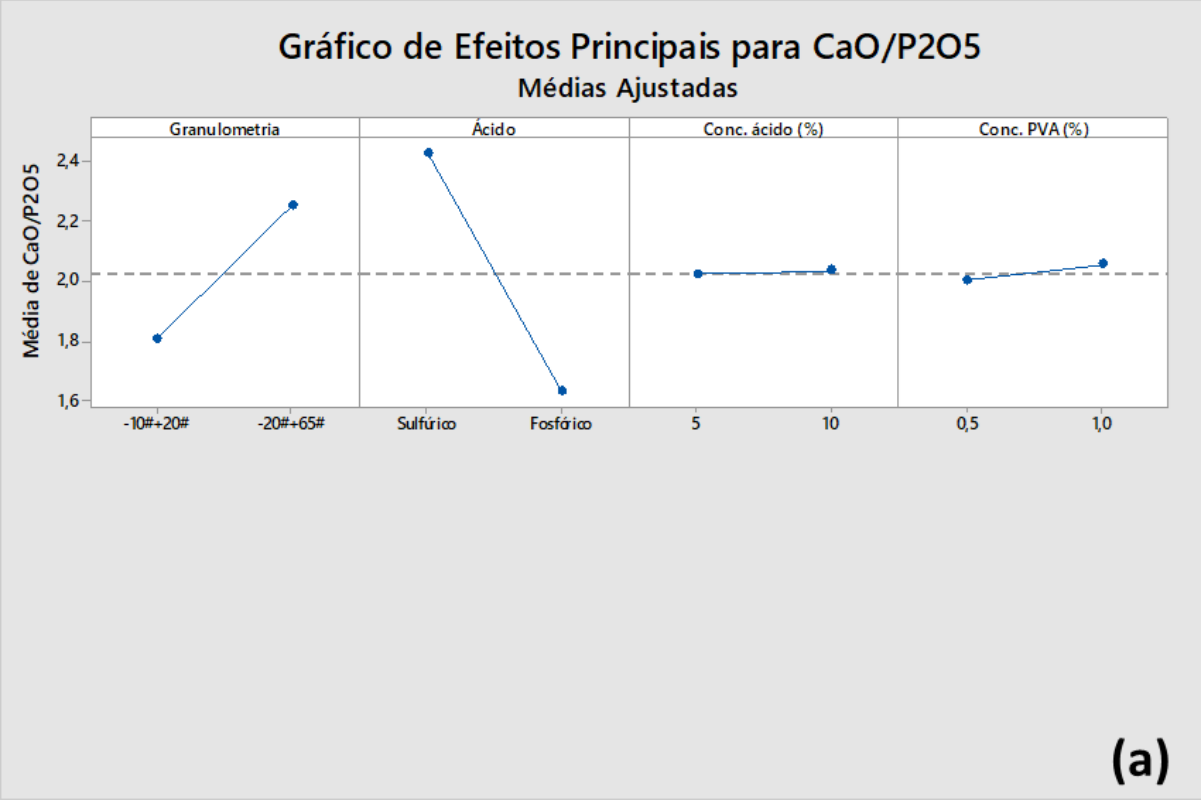


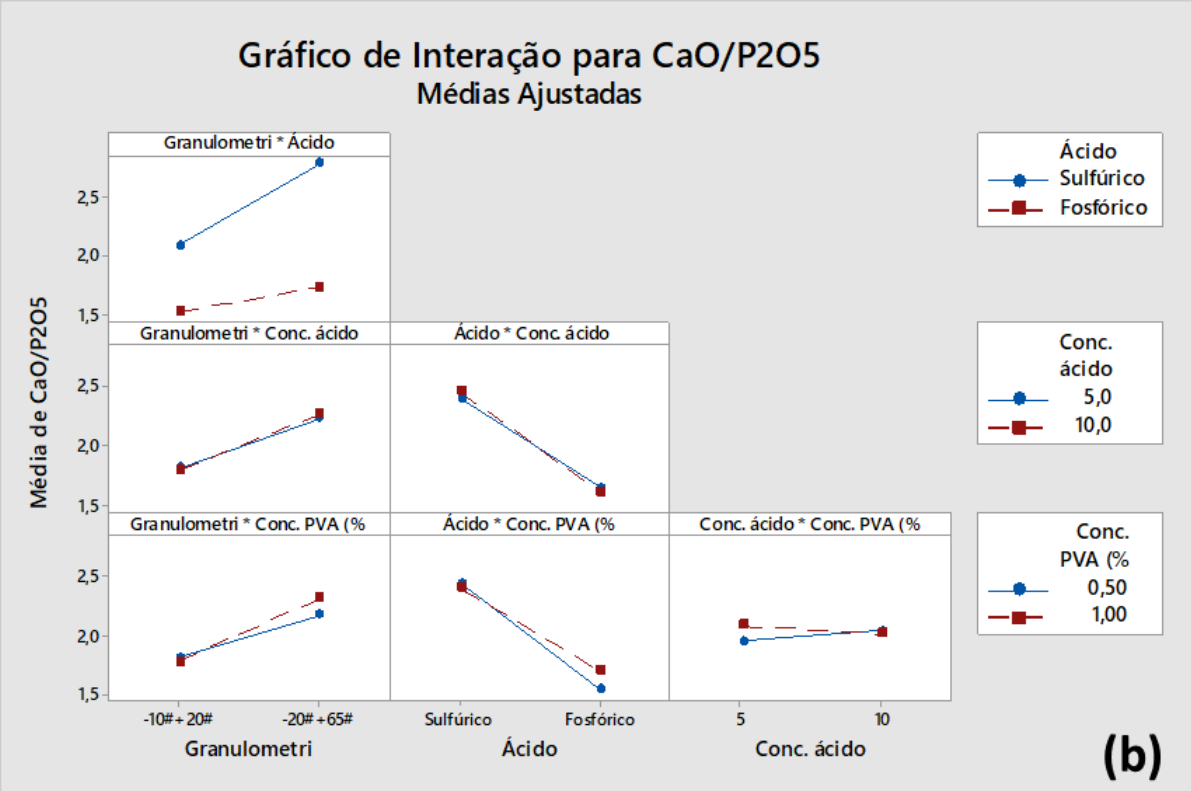
De acordo com o resultado mostrado pelo gráfico de Pareto, as variáveis “Granulometria” e “Tipo de ácido”, bem como suas interações entre si, afetaram

significativamente a relação CaO/P_2O_5. Enquanto a Granulometria afetou de forma positiva a relação CaO/P_2O_5 (elevação da relação com a mudança de granulometria, de -10# +20# para -20# +65#), as variáveis tipos de ácidos e suas interações com a granulometria, afetaram negativamente a resposta (Figura 51b). Portanto, ao substituir o ácido sulfúrico pelo fosfórico, houve redução no valor da relação CaO/P_2O_5, conforme mostra o gráfico de efeitos principais (Figura 52a).

Assim como foi discutido para o teor de MgO e P_2O_5, para a relação CaO/P_2O_5 a resposta na variável granulometria também pode estar sendo influenciada pelos valores da própria alimentação dos testes. Enquanto a faixa -10# +20# tem relação CaO/P_2O_5 de 1,81, a faixa -20# +65# possui 1,99.

Figura 52 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^4 (a) Gráfico de Efeitos Principais; (b) Gráfico de Interação



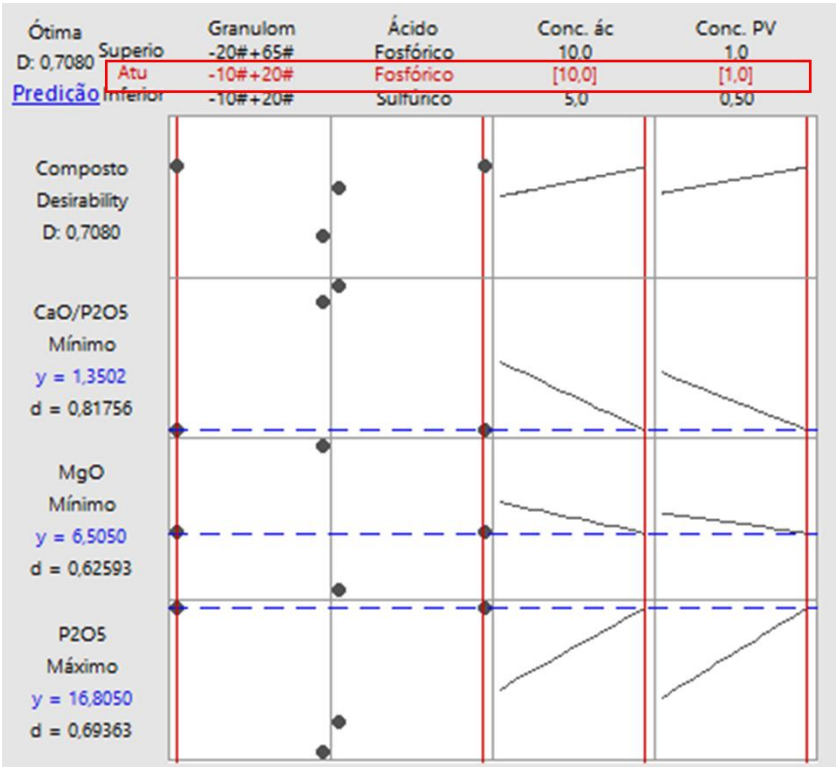


A interação entre granulometria e tipo de ácido favoreceu a redução da relação CaO/P_2O_5 ao se trabalhar com uma granulometria entre 10# e 20# e com o ácido fosfórico, independente da sua concentração (5 ou 10% v/v), como mostra a Figura 52b.

Diante destas análises, verificou-se que o ácido fosfórico favoreceu a dissolução dos carbonatos e a redução da relação CaO/P_2O_5. Consequentemente, este comportamento promoveu a elevação do teor de P_2O_5 do concentrado, em até 79%, quando foi empregada a faixa -20# +65# e 0,5% (m/v) PVA, em relação ao teste com ácido sulfúrico. Já o ácido sulfúrico favoreceu a redução de MgO do concentrado, por ser um ácido mais forte que o fosfórico. Enquanto ao empregar a faixa -10# +20#, 1% (m/v) de PVA e 10% (v/v) de ácido sulfúrico obteve-se um concentrado com 4,53% de MgO, nas mesmas condições, mas empregando 10% de ácido fosfórico, atingiu-se 6,51% de MgO no concentrado. Ou seja, em relação à alimentação, a redução de MgO com ácido sulfúrico foi de 39%, enquanto com ácido fosfórico foi de apenas 12%. A granulometria -10# +20# favoreceu o aumento do teor de P_2O_5, bem como a redução do teor de MgO e a relação CaO/P_2O_5 do concentrado. A concentração do ácido sulfúrico de 10% (v/v) favoreceu a redução de MgO do concentrado. Já a concentração do PVA não foi significativa.

Ao gerar o gráfico de otimização de resposta (Figura 53) constatou-se que para minimizar a relação CaO/P_2O_5 e o teor de MgO, bem como maximizar o teor de P_2O_5, deve-se utilizar a faixa granulométrica de -10# +20#, concentração de 10% (v/v) de ácido fosfórico e de PVA 1% (m/v). Desta forma obteremos um produto final com 1,35 de CaO/P_2O_5, 6,5% de MgO e 16,8% de P_2O_5.

Figura 53 - Gráfico de otimização de resposta para o Planejamento Fatorial 2^4

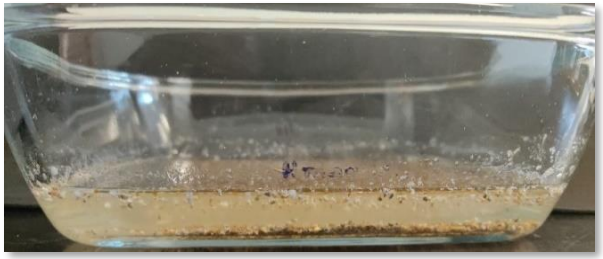
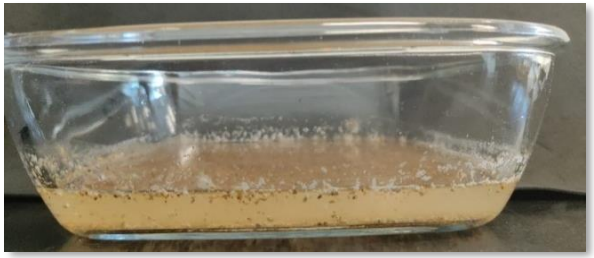
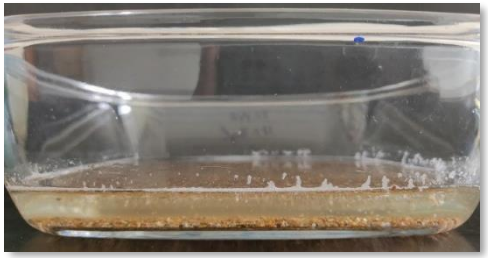


4.5.10 Ensaios de flotação – Planejamento Fatorial 2^3

Partindo-se das considerações otimizadas dos testes anteriores e objetivando melhores resultados, foi realizado o ensaio 2^3. Esta bateria de testes foi realizada em duplicata considerando-se 95% de confiança e intervalo bilateral utilizando o software estatístico Minitab® 18.1, cujos resultados foram avaliados em função da perda mássica, teores de P_2O_5 e MgO, e relação CaO/P_2O_5. O tempo máximo de flotação empregado foi de 4 horas, devido ao aumento de concentração do ácido.

O quadro 5 mostra as imagens dos testes de flotação após o período de 4 horas e a Tabela 18 mostra os resultados médios dos testes.

Quadro 5 - Flotados dos testes Planejamento Fatorial 2^3

(1) Ácido sulfúrico 12% (v/v) e PVA 3% (m/v) 	**(2)** Ácido fosfórico 12% (v/v) e PVA 3% (m/v) 	**(3)** Ácido sulfúrico 18% (v/v) e PVA (m/v) 3% 
(4) Ácido fosfórico 18% (v/v) e PVA 3% (m/v) 	**(5)** Ácido sulfúrico 12% (v/v) e PVA 5% (m/v) 	**(6)** Ácido fosfórico 12% (v/v) e PVA 5% (m/v)

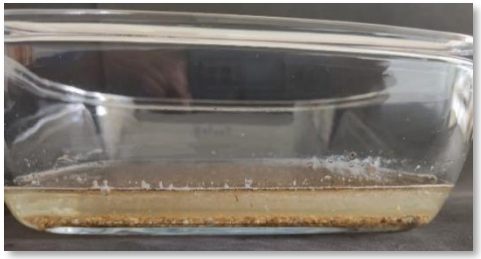
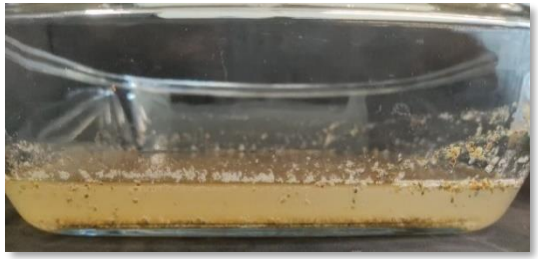
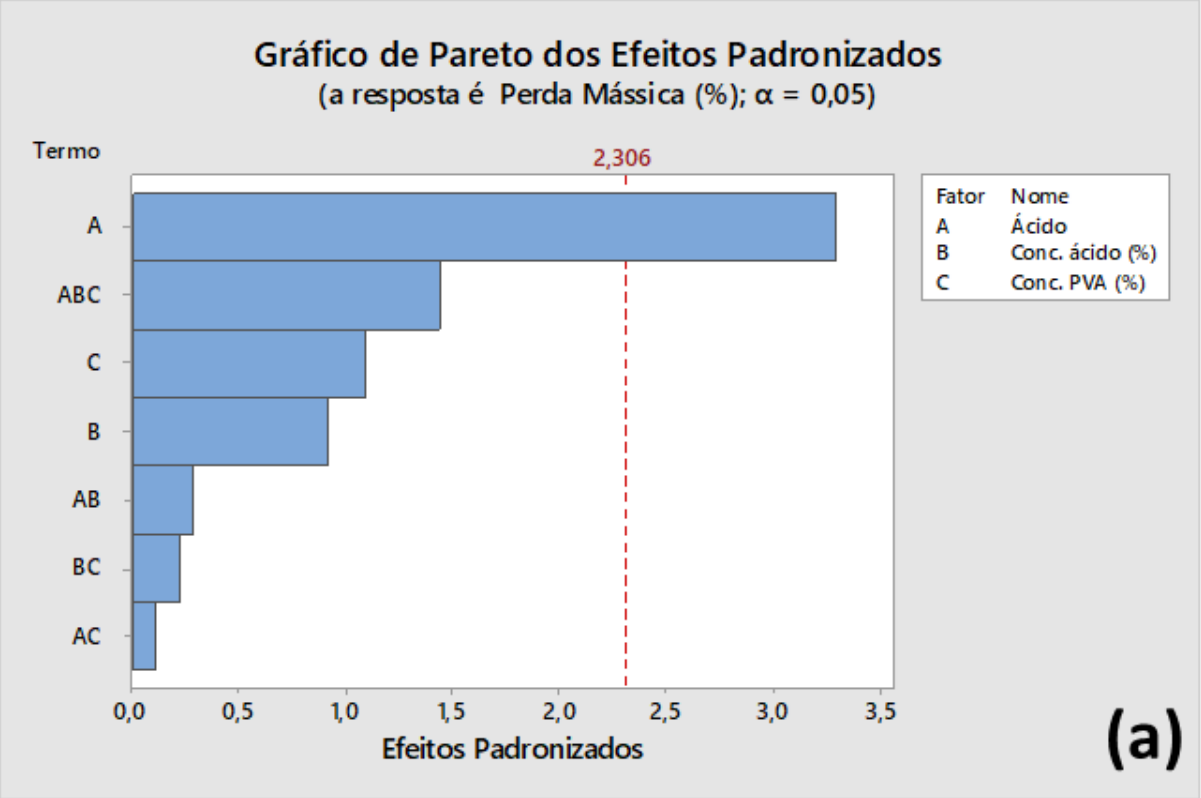
(7) Ácido sulfúrico 18% (v/v) e PVA 5% (m/v) 	**(8)** Ácido fosfórico 18% (v/v) e PVA 5% (m/v) 	

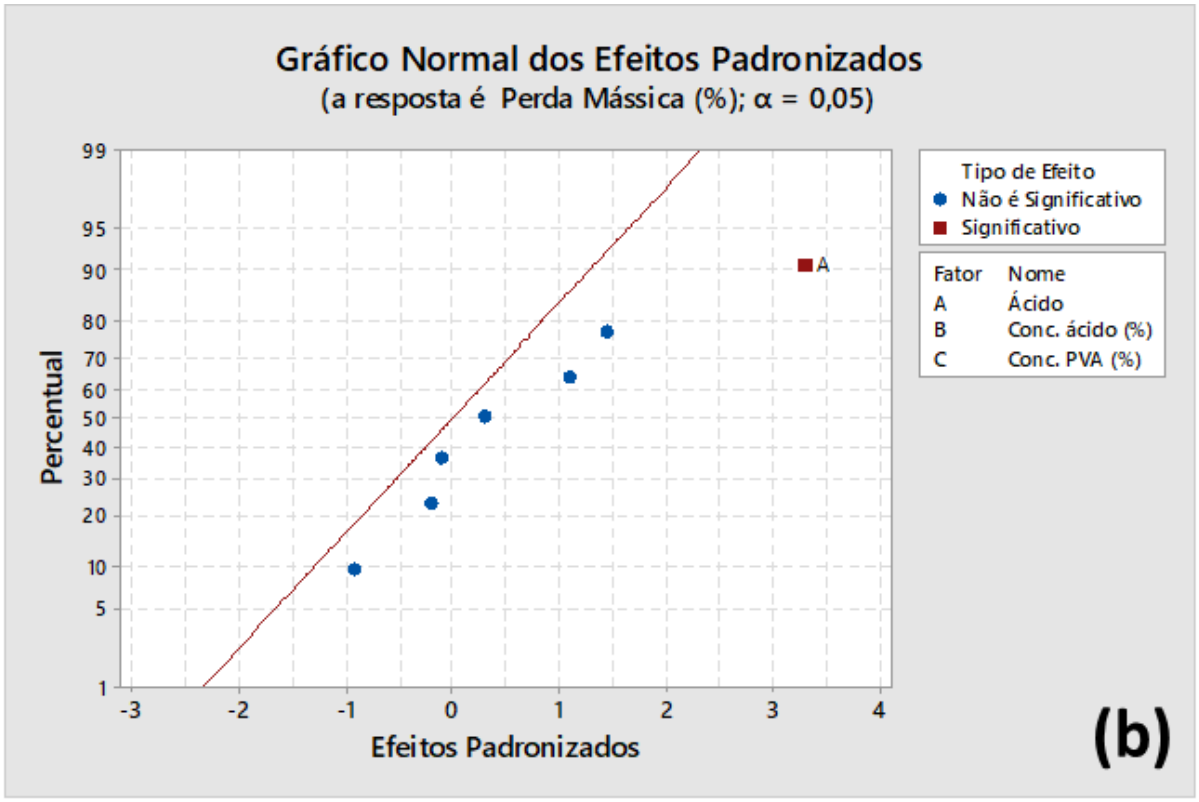
Tabela 18 - Resultados dos testes do Planejamento Fatorial 2^3

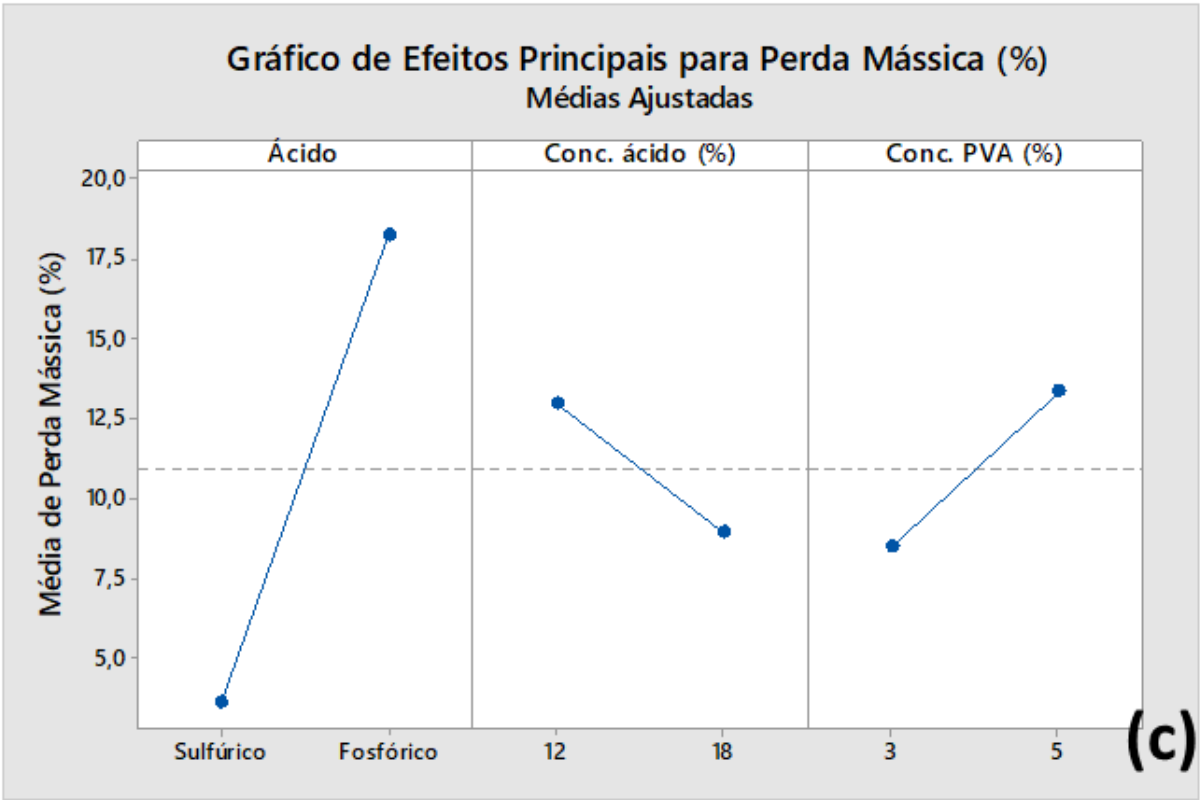
Teste	Perda mássica (%)	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	BaO (%)	SrO (%)	Nb_2O_5 (%)	CaO /P_2O_5
1	0,00	13,09	8,27	4,51	25,70	1,30	4,92	25,02	0,03	0,37	0,18	1,96
2	20,13	15,39	10,96	7,11	20,39	2,49	5,89	17,87	0,04	0,32	0,22	1,34
3	2,00	13,87	8,64	4,67	26,81	1,42	5,08	25,01	0,02	0,39	0,17	1,93
4	11,96	13,45	10,01	6,03	23,15	1,93	5,90	27,89	0,02	0,35	0,20	1,73
5	12,64	13,96	9,73	5,95	23,34	1,94	5,48	27,95	0,03	0,35	0,20	1,68
6	19,05	14,59	10,72	7,27	22,28	2,49	6,03	30,60	0,03	0,34	0,22	1,53
7	0,00	13,17	8,10	4,31	25,30	1,29	4,86	23,86	0,01	0,36	0,16	1,92
8	21,72	14,37	11,16	7,41	20,99	2,46	6,40	30,35	0,02	0,33	0,23	1,47

Após a secagem das amostras os resultados calculados obtidos para a perda mássica foram inseridos no software estatístico Minitab® 18.1 objetivando a verificação da resposta frente às variáveis analisadas. Desta forma , os gráficos de pareto, normal e de efeitos principais (Figuras 54a, 54b e 54c) foram gerados e plotados.

Figura 54 - Perda Mássica Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais





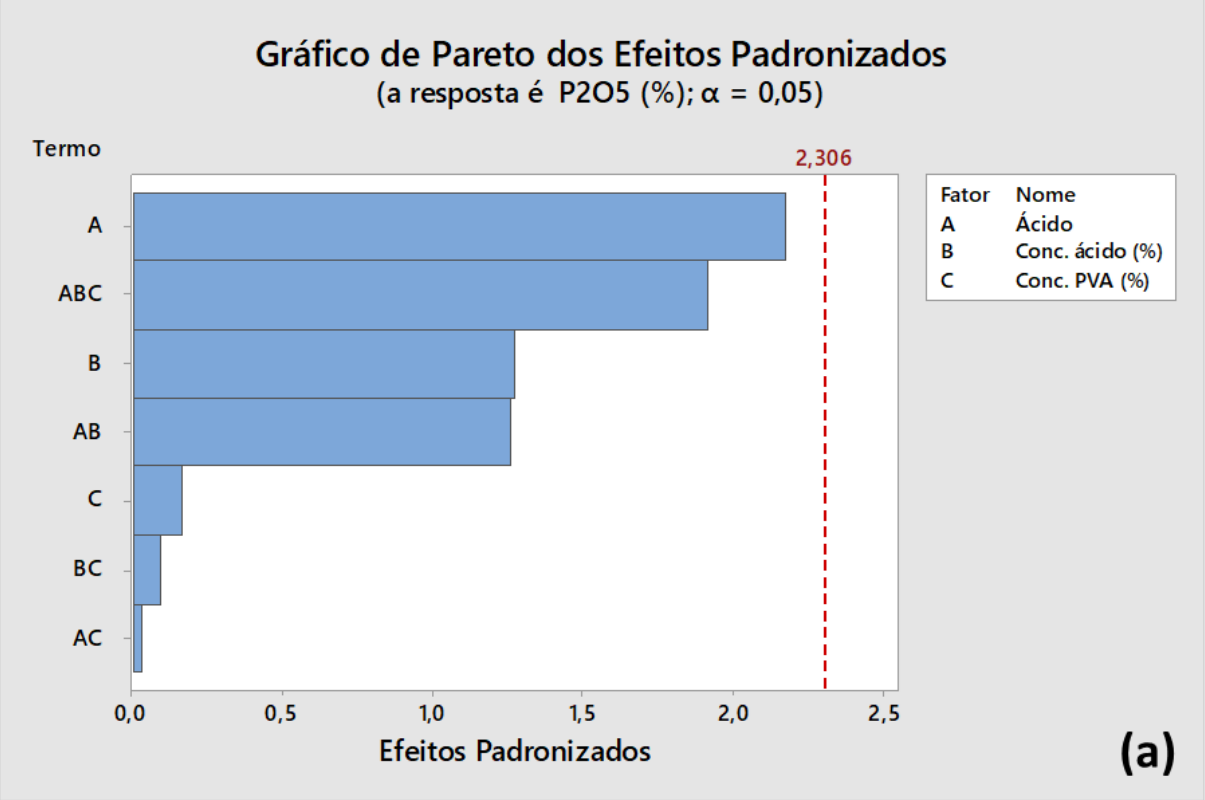


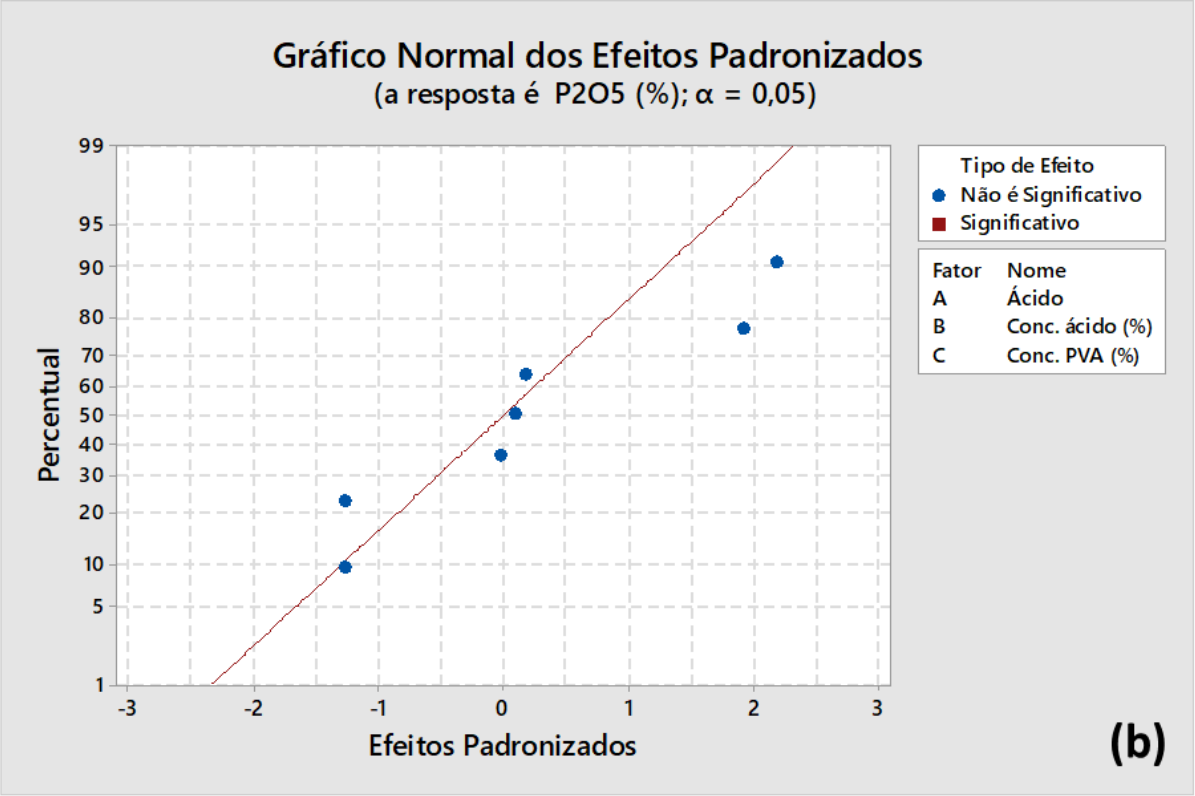
Para as novas condições avaliadas, apenas o parâmetro “tipo de ácido” se mostrou significativo para a perda mássica (Figura 54a). De acordo com dados da

figura 54b e 54c, houve favorecimento de perda mássica com a permuta do ácido sulfúrico pelo fosfórico. O que é contrário ao que se esperava, pois o ácido sulfúrico é mais forte que o fosfórico (Constante de acidez do H_3PO_4: $7,5x10^{-3}$; constante de acidez do H_2SO_4: 10^2), portanto deveria favorecer a lixiviação da calcita presente na fração -10# +20#. Entretanto, visualmente, este resultado era esperado, já que ao entrar em contato com o minério fosfático, o ácido fosfórico permitiu uma maior liberação imediata de CO_2, conforme ilustra o Quadro 2.

Com os resultados das análises químicas, o teor de P_2O_5 foi avaliado seguido da geração e plotagem dos gráficos de pareto e normal (Figuras 55a e 55b).

Figura 55 - Teor de P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal

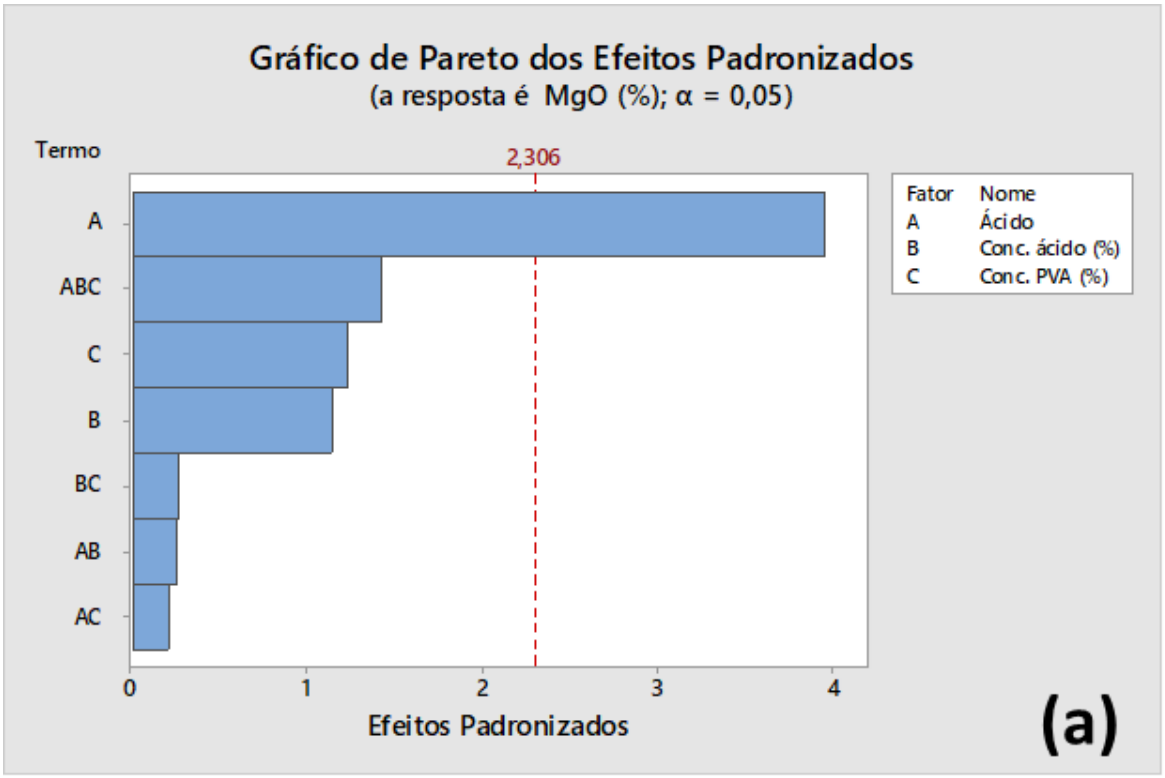


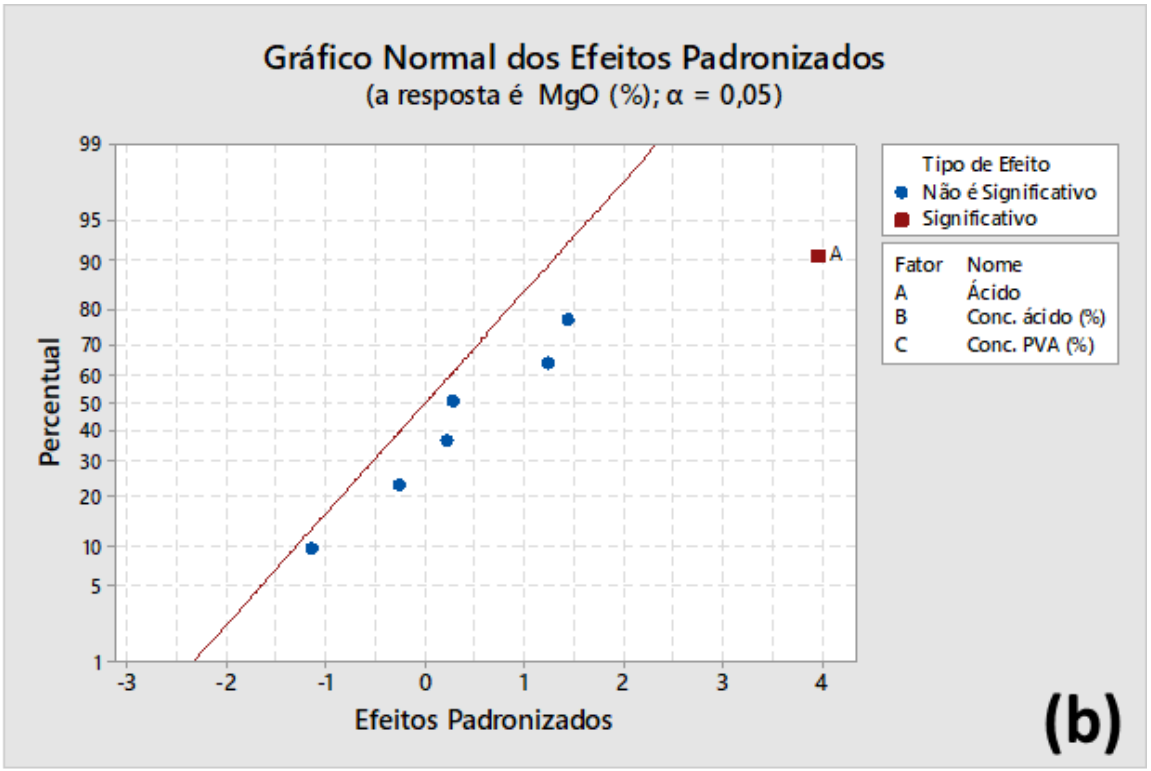


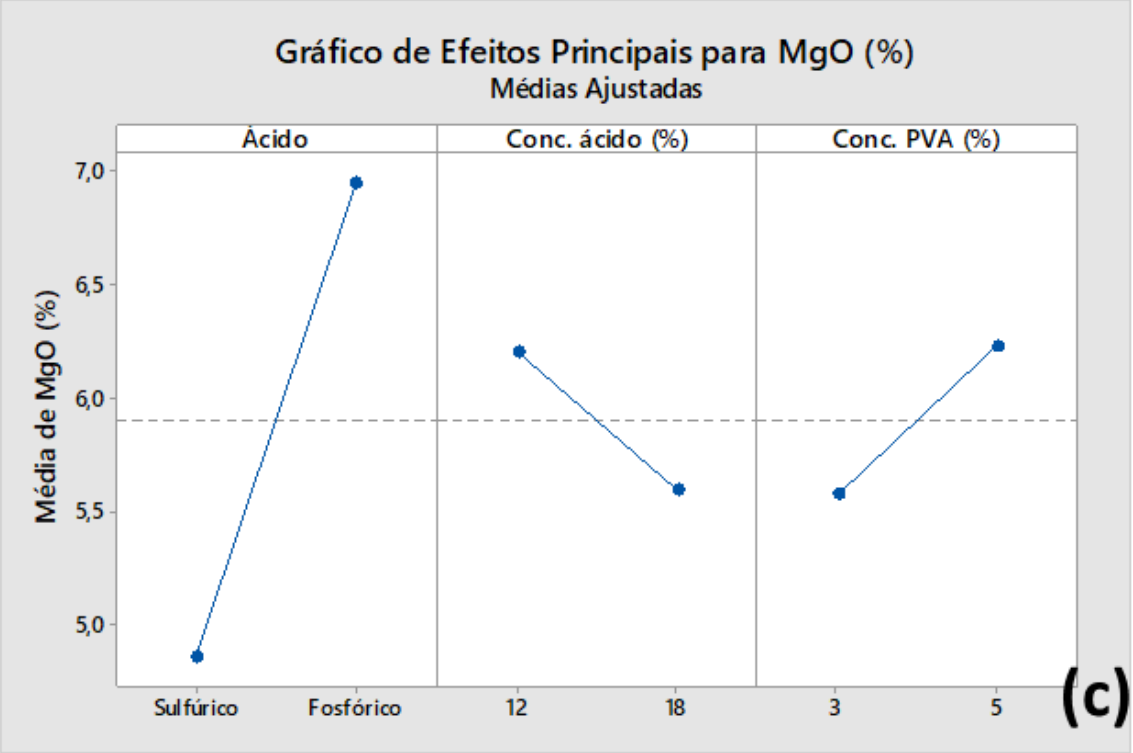
Para o teor de P_2O_5, nenhuma variável foi significativa na faixa avaliada, conforme mostram as Figuras 55a e 55b.

O mesmo procedimento foi realizado para o teor de MgO do afundado, incluindo a geração e plotagem dos gráficos de pareto, normal e efeitos principais (Figuras 56a, 56b e 56c).

Figura 56 - Teor de MgO Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais



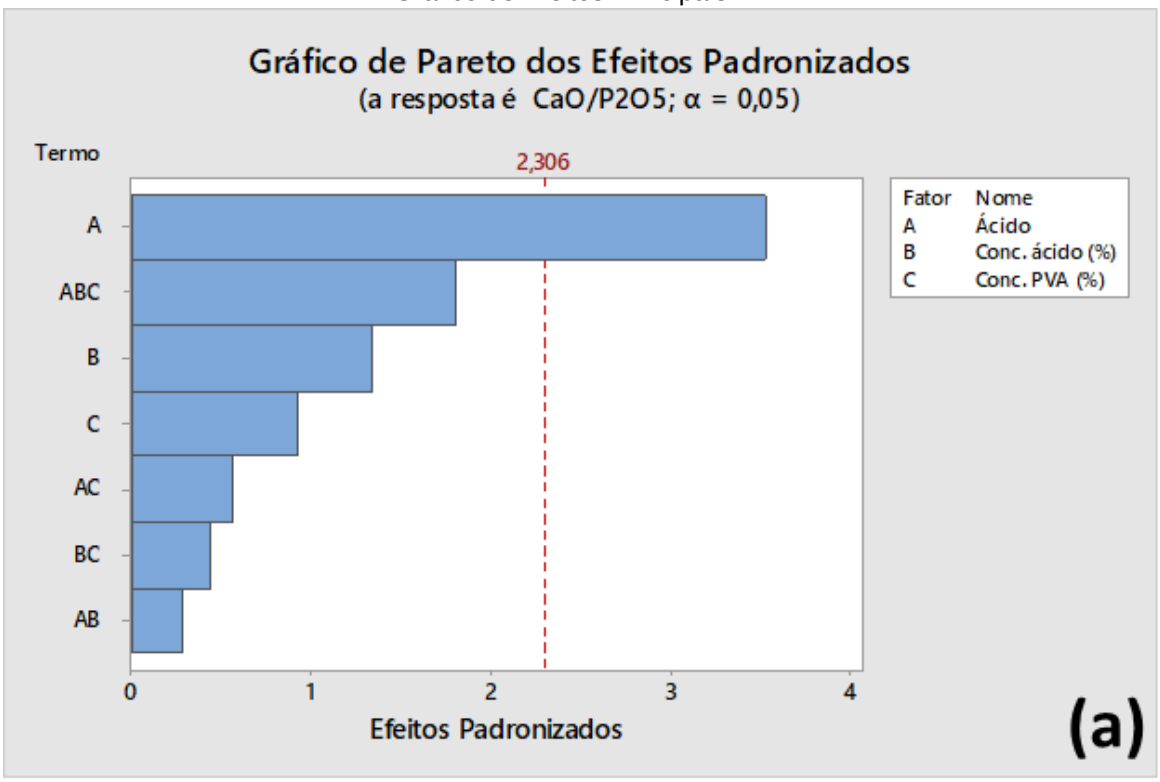


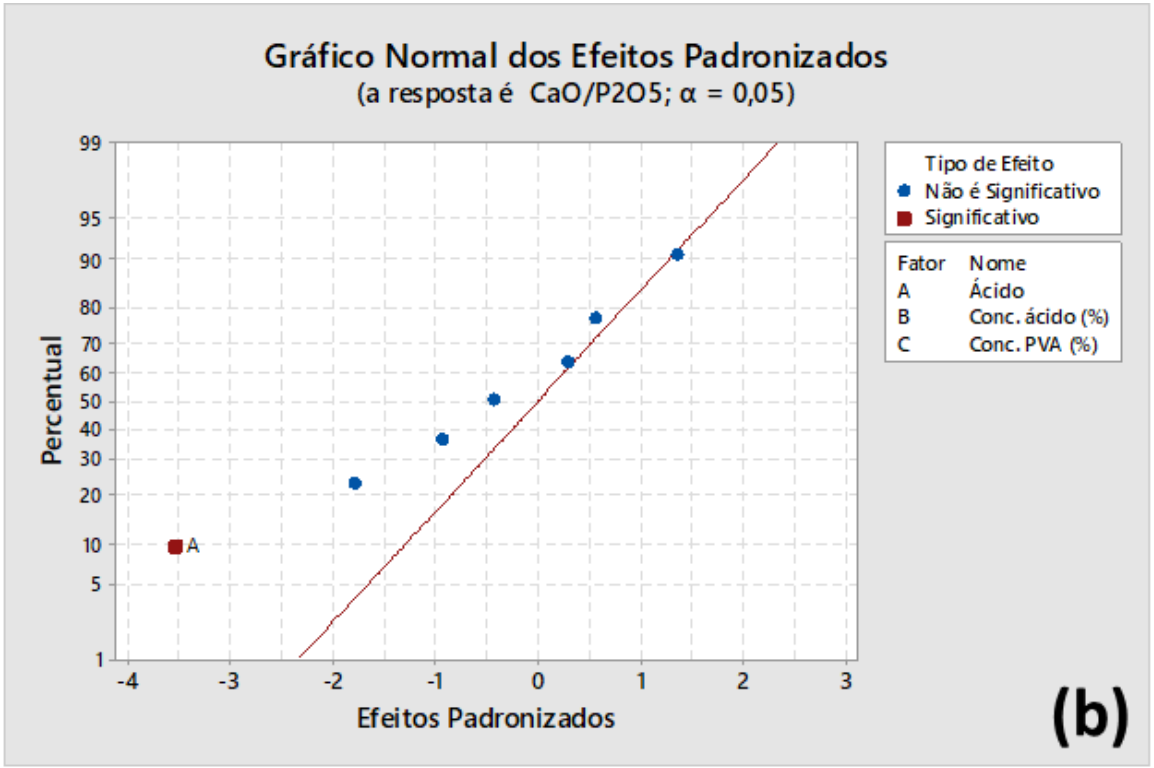


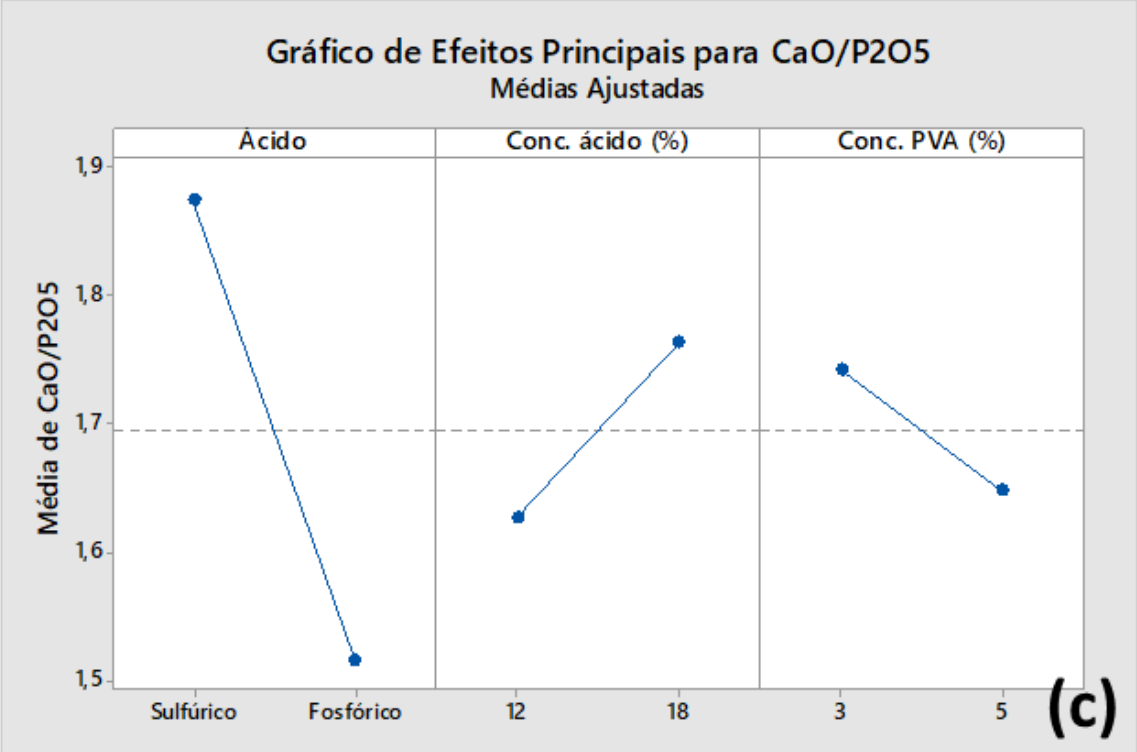
Segundo a Figura 56a, o parâmetro “tipo de ácido” foi a única variável significativa para o teor de MgO do concentrado (afundado). A substituição do ácido de sulfúrico pelo fosfórico favoreceu o aumento do teor de MgO no concentrado, como pode ser observado pelas Figuras 56b e 56c. Portanto, a utilização do ácido sulfúrico levou a redução do teor de MgO do concentrado nestes testes também, assim como era esperado, conforme os resultados obtidos no Planejamento 2^4. Enquanto para o teste em que foi empregado ácido sulfúrico 18% (v/v) e 5% (m/v) PVA obteve-se um concentrado com 4,31% de MgO, ao utilizar ácido fosfórico nas mesmas condições e 5% (m/v) PVA obteve-se 7,41% de MgO. A alimentação de ambos os testes possuía 7,43% de MgO.

No que se refere ao comportamento e aos valores da relação CaO/P_2O_5, as Figuras 57a, 57b e 57c apresentam os resultados deste parâmetro por meio da geração e plotagem dos gráficos de pareto, normal e de efeitos principais.

Figura 57 - Relação CaO/ P_2O_5 Planejamento Fatorial 2^3 (a) Gráfico de Pareto;(b) Gráfico Normal; (c) Gráfico de Efeitos Principais



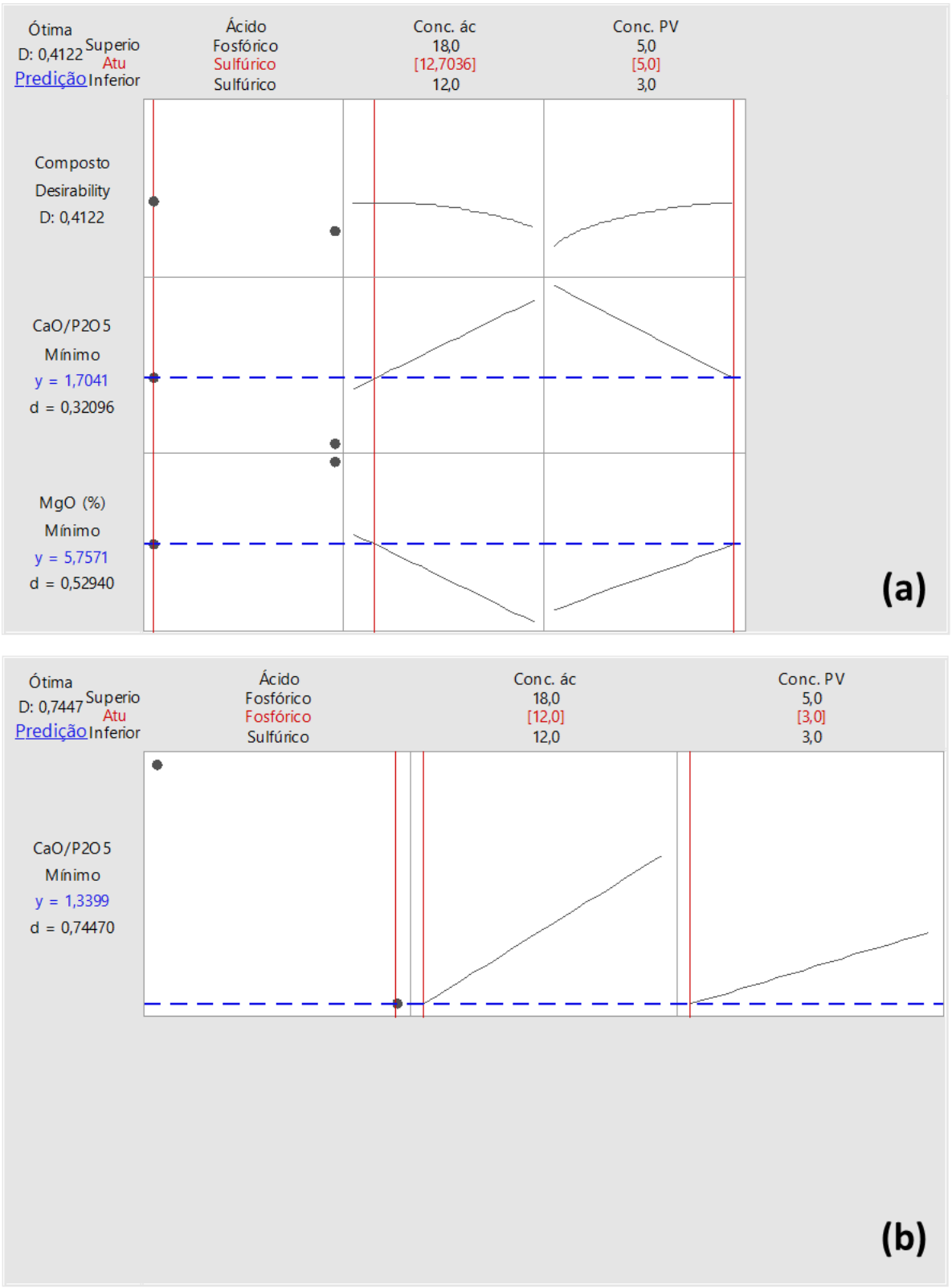




De acordo com a Figura 57a, para as condições testadas, o parâmetro “tipo de ácido” foi a única variável significativa para a relação CaO/P_2O_5. A substituição do ácido sulfúrico pelo fosfórico desencadeou a redução da relação CaO/P_2O_5. O que está alinhado com a observação feita para a perda mássica (Figura 54c), já que a alteração do ácido sulfúrico pelo fosfórico favoreceu a perda mássica. Portanto, infere-se que o ácido fosfórico lixiviou a calcita, reduzindo a massa e o teor de cálcio do concentrado.

De forma geral, observou-se que nenhum teste proporcionou teores de MgO inferior a 1%. Em alguns testes, no entanto, foi possível obter valores das relações de CaO/P_2O_5 abaixo de 1,6. Sendo assim, buscou-se fazer uma otimização nos testes com a redução no valor do teor de MgO e também na relação CaO/P_2O_5 (Figuras 58a e 58b).

Figura 58 - Otimização de resposta Planejamento Fatorial 2^3 (a) Otimização de CaO/ P_2O_5 e MgO (b) Otimização de CaO/ P_2O_5



Nesse sentido, não foi possível, dentro do limite estabelecido pelo projeto, minimizar, de forma simultânea, tanto o teor de MgO, quanto a relação CaO/P_2O_5.

(Figura 58a). A relação CaO/P_2O_5 foi a única que permaneceu abaixo do limite de 1,6, em alguns testes, sendo que, em uma segunda análise, foi a única a ser otimizada (Figura 58b).

Desta forma, visando a minimização da relação CaO/P_2O_5 de modo que esta permaneça abaixo do valor de 1,6, deve-se trabalhar com uma solução de ácido fosfórico 12% (v/v) e PVA na concentração de 3% (m/v).

De forma geral, podemos concluir que o ácido fosfórico favoreceu a perda mássica, bem como a redução da relação CaO/P_2O_5, porém manteve o teor de MgO presente na alimentação. Nenhuma outra variável influenciou significativamente no teor de P_2O_5.

Embora o ácido sulfúrico seja um ácido mais forte que o fosfórico (Constante de acidez do H_3PO_4: $7,5x10^{-3}$; constante de acidez do H_2SO_4: 10^2), o mesmo não favoreceu a perda mássica, mas conseguiu reduzir o teor de MgO do concentrado. Enquanto acredita-se que o ácido fosfórico favoreceu a perda mássica por atacar a calcita, lixiviando-a. Esse comportamento justificaria a perda mássica e uma redução da relação CaO/P_2O_5.

5 CONCLUSÃO

Concluiu-se que somente as frações -10# +20#, -20# +65# e -65# +200#, continham relação CaO/P_2O_5 acima de 1,6. Enquanto todas as frações investigadas possuíam teor de MgO acima de 1%. Entretanto, de acordo com as análises de DRX, apenas as frações -10# +20# e -20# +65# apresentaram carbonatos. Sendo assim, somente estas amostras responderam da forma do esperado aos testes de flotação preliminares com H_2SO_4 3% (v/v) e PVA 1% (m/v)

O tamanho da altura da solução ácida afetou diretamente os resultados do processo de flotação, sendo ideal aquela correspondente ao volume de 100 ml.

Sobre os agentes recobridores, o PVA foi a melhor alternativa para a flotação, comparado ao Lauril Sulfato de Sódio, em ambas as concentrações utilizadas 1 e 3% (m/v).

A secagem das partículas condicionadas com PVA durante o período de 24 horas afetou negativamente o resultado dos testes, além de ter promovido a aglutinação das partículas entre si.

Os melhores ácidos foram os ácidos fosfórico e sulfúrico. Mesmo com concentrações maiores (10% m/v), o ácido cloroacético não se mostrou eficaz.

O método de condicionamento utilizando borrifador de PVA favoreceu positivamente a flotação das partículas.

No que se refere aos ensaios de planejamento fatorial, a concentração de PVA não foi significativa para as repostas de perda mássica, teores de P_2O_5 e MgO e relação CaO/P_2O_5. Em contrapartida, o ácido fosfórico favoreceu a perda mássica, portanto a dissolução dos carbonatos, e, consequentemente, a redução da relação CaO/P_2O_5 com subsequente elevação do teor de P_2O_5.

O melhor teste elevou o teor de P_2O_5 de 12,31% para cerca de 16%, na faixa -20# +65#, com 10% de ácido fosfórico e 0,5% PVA.

Já para o teor de MgO, verificou-se que o ácido sulfúrico foi quem apresentou os melhores resultados. No entanto, em nenhum dos testes realizados houve redução do teor para valores inferiores a 1%.

Assim, a única resposta que conseguiu-se reduzir ao nível industrial foi a relação CaO/P_2O_5 (<1,6). Através da ferramenta de otimização de resposta, obteve-se que para atingir esse parâmetro deve-se trabalhar com 12% (v/v) de H_3PO_4 e 3% (m/v) de PVA e com a fração -10# +20#.

Quanto ao tempo de flotação ideal, o mesmo deve ser entre 6 e 4 horas. Porém ele ainda é alto, e deve ser melhor estudado, a fim de reduzi-lo.

De forma geral, os resultados mostraram a necessidade de continuação dos estudos para otimização e melhoramento dos resultados, além de ser importante a busca por novos ácidos mais sustentáveis, que sejam tão eficientes ou próximos daqueles inorgânicos analisados. A continuidade de estudos relacionadas a este tipo de flotação empregando minérios fosfáticos carbonatados de outras regiões do Brasil, bem como de minérios ainda mais ricos em carbonatos é de suma importância para o crescimento do setor da mineração de forma responsável e sustentável.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a replicação da técnica de flotação reativa com outras tipologias de minério;
- Empregar a fração -20# +65# em novos testes, avaliando outras concentrações de ácido e PVA;
- Avaliar novas concentrações para o lauril sulfato de sódio, bem como sua mistura com o PVA;
- Buscar novos agentes recobridores;
- Utilizar outros tipos de ácidos em substituição aos ácidos fosfórico e sulfúrico, prejudiciais ao meio ambiente;
- Avaliar maiores concentrações de ácido cloroacético.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL KHALEK, M. A. Separation of dolomite from phosphate minerals by flotation with a new amphoteric surfactant as collector. **Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, United Kingdom, v. 110, n. 2, p. 89-93, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral 2017**. Brasília: ANM, 2019.

ALBUQUERQUE, R. O.; AQUINO, J. A.; PRAES, P. E.; PERES, A. E. C. Estudo de flotação para separação de apatita-calcita. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 24., 2011, Salvador. **Anais** [...]. Salvador: UFBA / IFBA, 2011. p. 330-339.

AL-FARISS, T. F.; ARAFAT, Y.; ABD EL-ALEEM, F. A.; EL-MIDANY, A. A. Investigating sodium sulphate as a phosphate depressant in acidic media. **Separation and Purification Technology**, Netherlands, v. 124, p. 163-169, 2014.

AL-FARISS, T. F.; EL-NAGDY, K. A.; ABD EL-ALEEM, F. A.; EL-MIDANY, A. A. Column versus mechanical flotation for calcareous phosphate fines upgrading. **Particulate Science and Technology**, United Kingdom, v. 31, p. 488-493, 2013.

ALVES, L. P.; SILVA, L. A.; OLIVEIRA, M. S.; CAPPONI, F. N. Ensaios exploratórios em coluna de flotação de bancada com minério fosfático ultrafino. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, p. 1-8, 2016.

AMARAL, A. J. R. Geologia do fosfato. *In*: SCHOBBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (ed.). **Principais depósitos minerais do Brasil**. Brasília: DNPM/CPRM, 1997. v. 4, cap. 3, p. 3-16.

AMIRECH, A.; BOUHENGUEL, M.; KOUACHI, S. Two-stage reverse flotation process for removal of carbonates and silicates from phosphate ore using anionic and cationic collectors. **Arabian Journal of Geosciences**, Germany, v. 11, p. 1-8, 2018.

ANASTASSAKIS, G. Relationship between phosphates mineralogy and mineral processing – the case of Greece. **Bulletin of the Geological Society of Greece**, Greece, v. 47, n. 3, p. 1609-1617, 2013.

ANTONY, A. **Novel technique for the separation of dolomite from phosphate rock**. 2009. Thesis (Master of Science) - Graduate School, University of Florida, Florida, 2009.

ASHRAF, M.; ZAFAR, Z. I.; ANSARI, T. M. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid. **Hydrometallurgy**, Netherlands, v. 80, p. 286-292, 2005.

BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minério.** 1 ed. Recife: Editora Universitária UFPE, 2008.

BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. *In*: CHAVES, A. P. (org.). **Flotação:** O estado da arte no Brasil. 1. ed. São Paulo: Signus, 2006. v. 4, cap. 5, p. 83-122.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BOUJLEL, H.; DALDOUL, G.; TLIL, H.; SOUISSI, R.; CHEBBI, N.; FATTAH, N.; SOUISSI, F. The beneficiation processes of low-grade sedimentary phosphates of Tozeur-Nefta Deposit (Gafsa-Metlaoui Basin: South of Tunisia). **Minerals**, Switzerland, v. 9, n. 2, p. 1-15, 2019.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JÚNIOR., A. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

CARNEIRO, C. D. R.; GONÇALVES, P. W.; LOPES, O. R. O Ciclo das rochas na natureza. **Terrae Didática**, v. 5, n. 1, p. 50-62, 2009.

CHAVES, A. P. Máquinas de flotação. *In*: CHAVES, A. P. (org.). **Flotação:** O estado da arte no Brasil. 1. ed. São Paulo: Signus, 2006. v. 4, cap. 2, p. 31-44.

CHAVES, A. P. Noções básicas. *In*: CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 2 ed. São Paulo: Signus, 2002. v. 1, cap. 1, p. 1-82.

CRAGO, ARTHUR. **Differential concentration of non metallic minerals**. Titular: Phosphate Recovery Corporation, New York, N. Y. US 2105807 A. Depósito: 15 fev. 1933. Concessão: 18 jan. 1938.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. 3 ed. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013.

DENG, R.; HUANG, Y.; HUB, Y.; KU, J.; ZUO, W.; YIN., W. Study of reverse flotation of calcite from scheelite in acidic media. **Applied Surface Science**, Netherlands, v. 439, p. 139-147, 2018.

DWYER, R.; BRUCKARD, W. J.; REA, S.; HOLMES, R. J. Bioflotation and bioflocculation review: microorganisms relevant for mineral beneficiation. **Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, United Kingdom, v. 121, n. 2, p. 65-71, 2012.

ELMAHDY, A. M.; ABDEL-KHALEK, N. A.; EI-MIDANY, A. A. Statistical significance of some operating parameters on dolomite removal from phosphate using amphoteric collector. **Minerals & Metallurgical Processing**, United States, v. 24, n. 1, p. 51-56, 2007b.

ELMAHDY, A. M.; EL-MIDANY, A. A.; ABDEL-KHALEK, N. A. Application of amphoteric collector for dolomite separation by statistically designed experiments. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, United Kingdom, v. 116, n. 1, p. 72-76, 2007a.

ELMAHDY, A. M.; EL-MOFTY, S. E.; ABDEL-KHALEK, M. A.; ABDEL-KHALEK, N. A.; EL-MIDANY, A. A. Bacterially induced phosphate–dolomite separation using amphoteric collector. **Separation and Purification Technology,** Netherlands, v. 102, p. 94-102, 2013.

EL-MIDANY, Ayman A. **Separating dolomite from phosphate rock by reactive flotation:** fundamentals and application. 2004. Dissertation (Ph. D.) – Graduate School, University of Florida, Florida, 2004.

EL-MIDANY, A. A.; ARAFAT, Y. Enhancing phosphate grade using oleic acid–sodium dodecyl sulfate mixtures. **Chemical Engineering Communications**, United Kingdom, v. 203, p. 660-665, 2016.

EL-MIDANY, A. A.; ARAFAT, Y.; EL-FARIS, T. F. Rice starch as a depressant in phosphate reverse flotation. **Starch/Stärke**, Germany, v. 67, p. 745-751, 2015.

EL-MIDANY, A.; EL-SHALL, H.; STANA, R. Mechanisms involved in reactive flotation of dolomite. **Minerals & Metallurgical Processing**, United States, v. 26, n. 2, p. 94-100, 2009b.

EL-MIDANY, A. A.; EL-SHALL, H. E.; SVORONOS, S. Bubbles growth and their stability in reactive flotation process. **Chemical Engineering and Processing:** Process Intensification, Netherlands, v. 48, p. 1534-1538, 2009a.

EL-MIDANY, A. A.; EL-SHALL, H.; SVORONOS, S. Modelling of bubble formation in reactive flotation Part 1 – Active site approach. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, United Kingdom, v. 117, n. 3, p. 185-189, 2008.

EL-MIDANY, A. A.; EL-SHALL, H.; SVORONOS, S. Modeling the PVA-coated dolomite floatability in acidic media. **Powder Technology**, Netherlands, v. 209, p. 25-28, 2011.

EL-SHALL, H.; STANA, R.; EL-MIDANY, A. **MgO removal from phosphate pebble by flotation**. Florida: FIPR, 2003. 36 p.

EL-SHALL, H.; STANA, R.; EL-MIDANY, A. **Removal of MgO from phosphate pebble by flotation:** Phase II Final report. Florida: FIPR, 2006. 98 p.

EL-SHALL, H.; ZHANG, P.; ABDEL KHALEK, N.; EI-MOFTY, S. Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions. **Minerals & Metallurgical Processing**, United States, v. 21, n. 1, p. 17-26, 2004.

FREITAS, A. S.; MATIOLO, E.; MELLO, S. M. F. Avaliação do efeito da concentração de íons na flotação de calcita com gás carbônico. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE

TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 27., 2017, Belém. **Anais** [...]. Belém: IFPA/UNIFESSPA/ UFPA/SEDEME, 2017. p. 1-8.

FREITAS, A. S.; MATIOLO, E.; RODRIGUES, R. T. Effect of calcium concentration on calcite flotation from apatite using carbonic gas. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 73, n. 2, p. 253-259, abr./jun. 2020.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SÁUDE. **Manual de controle da qualidade da água para Técnicos que trabalham em ETAS.** Brasília: Funasa, 2014.

GHARABAGHI, M.; NOAPARAST, M.; IRANNAJAD, M. Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid. **Hydrometallurgy**, Netherlands, v. 95, p. 341-345, 2009.

GRASSO, C. B. **Geologia e Geometalurgia dos Minérios de Fosfato na Base do Manto de Intemperismo da Mina do Barreiro**, **Araxá**. 2015. Tese (Doutorado, Geologia Econômica e Prospecção) – Instituto Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, n. 3, p. 203-207, jul./set. 2004.

GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column. **Minerals Engineering**, England, v. 12, n. 7, p. 757-768, 1999.

HANNA, J.; ANAZIA, I. **Selective flotation of dolomitic limestone impurities from florida phosphates**. Florida: FIPR, 1990. 195 p.

HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. *In*: FUERSTENAU, M. C. (ed.). **Flotation,** A.M. Gaudin Memorial Volume**.** New York: AIME, 1976. cap. 8, p. 197-271.

HINTIKKA, VÄINÖ V. H.; SAARI, KAARLO M. J. **Process for the selective froth-flotation of phosphate and carbonate minerals from finely-divided phosphate-carbonate-silicate ores or concentrates**. Titular: Outokumpu Oy, Helsinki, Finland. US 4317715 A. Depósito: 14 nov. 1980. Concessão: 2 mar. 1982.

JAFFER, Y.; CLARK, T. A.; PEARCE, P.; PARSONS, S. A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, Netherlands, v. 36, p. 1834-1842, 2002.

KAHN, H.; SANT'AGOSTINO, L. M.; TASSINARI, M. M. M. L.; ULSEN, C.; BRAZ, A. B. Apatite from alkaline complexes—Behavior in mineral processing and characterization techniques. *In*: ZHANG, P.; SWAGER, K.; LEAL FILHO, L. EL-SHALL, H. (ed.). **Beneficiation of phosphates:** Technology advance and adoption. Colorado: SME, 2010. p. 53-63.

KOMAR KAWATRA, S.; CARLSON, J. T. Beneficiation of siliceous sedimentary phosphate ores. *In*: KOMAR KAWATRA, S.; CARLSON, J. T. **Beneficiation of phosphate ore.** Colorado: SME, 2014. cap. 3, p. 17-56.

LANGSCH, J. E.; MONTE, M. B. M.; UGARTE, J. F. O.; PAIVA, P. R. P.; GASPAR, J. C.; BARROS, L. A. F. Efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de cálcio e magnésio presentes em minérios carbonatados. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 22.; MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, 7., 2007, Ouro Preto. **Anais** [...]. Ouro Preto: UFOP, 2007. p. 1-7.

LEAL FILHO, L.; MARTINS, M.; HORTA, H. Concentration of igneous phosphate ores via froth flotation – Challenges and developments. *In*: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 25., 2010, Australia. **Proceedings** [...]. Australia: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2010. p. 1-13.

LI, Z.; XIE, Z.; HE, D.; DENG, J.; ZHAO, H.; LIM H. Simultaneous leaching of rare earth elements and phosphorus from a Chinese phosphate ore using H_3PO_4. **Green Processing and Synthesis**, Germany, v. 10, p. 258-267, 2021.

LIU, J.; MAK, T.; ZHOU, X.; XU, Z. Fundamental study of reactive oily-bubble flotation. **Minerals Engineering**, Netherlands, v. 15, p. 667-676, 2002.

LLEWELLYN, T. O.; DAVIS, B. E.; SULLIVAN, G. V. **Beneficiation of high-magnesium phosphate from Southern Florida**. United States of America: United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1982.

LUO, H.; LIU, L.; XIE, B.; OU, S. Effect of Ca^{2+}, Mg^{2+}, PO_4^{3-}, and SO_4^{2-} on the flotation of phosphate. *In*: ZHANG, P.; MILLER, J.; EL-SHALL, H. **Beneficiation of phosphates**:New thought, New technology, New development. Colorado: SME, 2012. cap. 3, p. 33-38.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. *In*: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (ed.). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 1, p. 1-20.

MATIOLO, E.; GONZAGA, L. M.; GUEDES, A. L. Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 26., 2015, Poços de Caldas. **Anais** [...]. Poços de Caldas: UNIFAL, 2015. p. 564-572.

MEHROTRA, VIKRAM P.; SIVARAMAKRISHNAN, KALLIDAIKURICHI N. **Beneficiation of high carbonate phosphate rock.** Titular: International Minerals & Chemical Corp., Terre Haute, Ind. US 4568454 A. Depósito: 20 ago. 1984. Concessão: 4 fev. 1986.

MILLER, J. D.; LIU, N.; LU, Y. **Improved phosphate flotation with nonionic polymers:** Final report. Florida: FIPR, 2001. 44 p.

MILLER, JAN D.; WANG, XUMING; LI, MINHUA. **Selective flotation of phosphate minerals with hydroxamate collectors**. Titular: University of Utah Research Foundation, Salt Lake City, UT (US). US 6341697 B1. Depósito: 30 out. 2000. Concessão: 29 jan. 2002.

MOHAMMADKHANI, M.; NOAPARAST, M.; SHAFAEI, S. Z.; AMINI, A.; AMINI, E.; ABDOLLAHI, H. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. **International Journal of Mineral Processing**, Netherlands, v. 100, p. 157-165, 2011.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. *In*: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (ed.). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 10, p. 397-462.

MONTGOMERY, D. C. RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9 ed. Arizona: Wiley, 2017.

MOUDGIL, B. M.; BLANCHARD, F. N.; SHAH, D. O.; ONODA, G. Y.; WHITNEY, E. D. **Separation of dolomite from the south florida phosphate rock**. Florida: FIPR, 1988. 91 p.

MOUDGIL, BRIJ M.; INCE, DURSUN. **Method of beneficating phosphate ores**. Titular: University of Florida, Gainesville, Fla. US 4814069 A. Depósito: 22 jan. 1988. Concessão: 21 mar. 1989.

NAPOLITANO, H.; CAMARGO, A.; MASCARENHAS, Y.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, Goiânia, p. 35-45, jan/jul. 2007.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos**: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. 47 p.

OLIVEIRA, Michelly dos Santos. **Flotação em coluna do rejeito remoído do processo de concentração da apatita***.* 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

OLIVEIRA, Michelly dos Santos. **Minério fosfático sílico-carbonatado:** Estudo fundamental*.* 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

OLIVEIRA, M. S.; SOUZA, M. D. **Tratamento de minérios**. Araxá: CEFET/MG, 2008.

OLIVEIRA, J. V.; ALCOVER NETO, A. Estudo da Preparação de Amostras de Calcários por Fusão para Análise Química Instrumental Uitilizando Espectrômetro De Fluorescência de Raios X. *In*: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO

INSTITUCIONAL, 6., 2017, Rio de Janeiro. **Anais** [...]. Rio de Janeiro: PCI/CETEM, 2017. p. 155-162.

PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; GASPAR, J. C. Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 64, n. 1, p. 111-116, jan./mar. 2011.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada?. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 106-110, abr./jun. 2005.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. *In*: CHAVES, A. P. (org.). **Flotação:** O estado da arte no Brasil. 1. ed. São Paulo: Signus, 2006. v. 4, cap. 1, p. 1-30.

PERRI, GIOVANNI; TUBIELLO, GIUSEPPE. **Process for enriching of phosphoric anhydride phosphate minerals containing calcium carbonate**. Titular: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milan, Italy. US 3113838 A. Depósito: 6 jul. 1959. Concessão: 10 dez. 1963.

PULIDO, H. G.; SALAZAR, R. V. **Análisis y diseño de experimentos**. 3 ed. México: McGraw-Hill Educación, 2012.

REZENDE, Sebastião Eduardo de; MARTINS, Josiane Sílvia; MATIOLO, Elves; TAKATA, Lauro Akira. **Process for obtaining apatite concentrates by flotation**. Titular: Fertilizantes Fosfatados S/A – Fosfertil; BPI - Bunge Participações e Investimentos S/A. Procurador: M C Araújo Consultoria em Propriedade Industrial Ltda. WO 2010/142008 Al. Depósito: 09 jun. 2010. Concessão: 16 dez. 2010.

REZENDE, Sebastião Eduardo de; MARTINS, Josiane Silvia; MATIOLO, Elves; TAKATA, Lauro Akira. **Process for obtaining apatite concentrates by froth flotation**. Titular: Fertilizantes Fosfatados S/A – Fosfertil; BPI - Bunge Participações e Investimentos S/A. Procurador: M C Araújo Consultoria em Propriedade Industrial Ltda. US 2013/0200182 A1. Depósito: 15 mar. 2013. Concessão: 8 ago. 2013.

ROSÁRIO, Lisa Marinho. **Bioflotação de apatita**: Análise comparativa entre o uso da estirpe microbiana *Rhodococcus erythropolis* e do seu biossurfactante. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

RUAN, Y.; HE, D.; CHI, R. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores. **Minerals**, Switzerland, v. 9, p. 1-18, 2019.

RUAN, Y.; ZHANG, Z.; LUO, H.; XIAO, C.; ZHOU, F.; CHI, R. Ambient temperature flotation of sedimentary phosphate ore using cottonseed oil as a collector. **Minerals**, Switzerland, v. 7, p. 1-14, 2017.

SAATH, K. C. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Piracicaba, v. 56, n. 2, p. 195-212, abr./jun. 2018.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA. S. C. A. Separação magnética e eletrostática. *In*: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (ed.). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 9, p. 365-396.

SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G. Determinação das Densidades de Sólidos e de Polpa. *In*: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. BRAGA, P. F. A. (ed.). **Tratamento de Minérios:** Práticas Laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. cap.2, p. 37-54.

SANTOS, M. A.; SANTANA, R. C.; CAPPONI, F.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, Netherlands, v. 76, p. 15-20, 2010.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review. **Minerals Engineering***,* England, v. 16, p. 577-585, 2003.

SNOW, ROBERT E. **Beneficiation of apatite-calcite ores.** Titular: International Minerals & Chemical Corporation, New York. US 3259242 A. Depósito: 29 nov. 1962. Concessão: 5 jul. 1966.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Fosfato. *In*: RODRIGUES, A. F. S. (coord.). **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2009, p. 546-568. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4003. Acesso em: 25 set. 2020.

TAKATA, L. A.; ASSIS, J. M. N.; OBA, C. A. I.; CASSOLA, M. S.; KAHN, H. Caracterização tecnológica de tipos de minério de fosfato da jazida da Arafértil, Araxá-MG. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 14., 1990, Salvador. **Anais** [...]. Salvador: ABM/UFBA, 1990. p. 50-65.

TAKATA, Lauro Akira, SHIMABUKURO, Nelson Takessi. **Processo para obtenção de concentrados de apatita.** Titular: BPI - Bunge Participações e Investimentos S/A. Procurador: M C Araújo Consultoria em Propriedade Industrial Ltda. BR n. PI 0504210-0 B1. Depósito: 29 set. 2005. Concessão: 31 dez. 2013. Disponível em: https://www.escavador.com/patentes/400204/processo-para-obtencao-de-concentrados-de-apatita?page=1. Acesso em: 06 fev. 2020.

TEIXEIRA, H. G.; SIMÕES, F. F.; RODRIGUES, J. S. M.; SAITO, M. M.; PAULA, P. T.; LACERDA, J. C. M. Comparativo da flotação direta de apatita em pH básico e ácido na flotação cleaner com os ácidos sulfúrico, fosfórico e gás carbônico. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 28., 2019, Belo Horizonte. **Anais** [...]. Belo Horizonte: UFMG, 2019. p. 1-8.

TOAMA, H. Z. World phosphate industry. **Iraqi Bulletin of Geology and Mining**, Iraq, v. 13, n. 7, p. 5-23, 2017.

UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. Population Division. **World Population Prospects 2019**: Highlights. New York: United Nations, 2019.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. **Catálogo de minerais do laboratório de mineralogia**. Fortaleza: UFC, 2016. 84 p. Disponível em: https://geologia.ufc.br/wp-content/uploads/2017/05/catalogo-mineralogia.pdf. Acesso em: 14 nov. 2019.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2020**. Virginia: USGS, 2020.

VARELA, J. J.; BRUM, I. A. S. Reagentes e equipamentos aplicados ao processo de flotação no tratamento de minérios. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 22.; MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, 7., 2007, Ouro Preto. **Anais** [...]. Ouro Preto: UFOP, 2007. p. 423-430.

VEEKEN, A. H. M.; HAMELERS, H. V. M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. **Water Science and Technology**, United Kingdom, v. 40, n. 1, p. 129-136, 1999.

XU, ZHENGHE; LIU, JIANJUN; ZHOU, ZHIANG. **Selective reactive oily bubble carriers in flotation processes and methods of generation and uses thereof.** Titular: The Governors of The University of Alberta, Edmonton (CA). US 6959815 B2. Depósito: 22 jan. 2003. Concessão: 1 nov. 2005.

YANG, B.; ZHU, Z.; YIN, W.; SUN, Q.; SUN, H.; HAN, H.; SHENG, Q.; YAO, J. Selective adsorption of an eco-friendly and efficient depressant PBTCA onto dolomite for effective flotation of fluorapatite from dolomite. **Chemical Engineering Journal**, Netherlands, v. 400, p. 1-13, 2020.

YEHIA, A.; KHALEK, M. A.; AMMAR, M. Cellulase as a new phosphate depressant in dolomite-phosphate flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, Poland, v. 53, n. 2, p. 1092-1104, 2017.

YEHIA, A.; YASSIN, K. E.; AMAR, M. Upgrading of phosphate fines by fatty acid flotation using amylase enzyme as a surface modifier. **Mining, Metallurgy & Exploration**, p. 1-7, 2019.

ZAFAR, Z. I.; ANWAR, M. M.; PRITCHARD, D. W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions. **Minerals Engineering**, England, v. 19, p. 1459-1461, 2006.

ZAFAR, Z. I.; ASHRAF, M. Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid. **Chemical Engineering Journal**, Netherlands, v. 131, p. 41-48, 2007.

ZHENGXING, G.; ZHIZHONG, G.; HWANG, C. L. **Development of new technology for beneficiation of florida dolomitic phosphate resources**. Florida: FIPR, 1999. 151 p.

ZHOU, F.; WANG, L.; XU, Z.; LIU, Q.; CHI, R. Reactive oily bubble technology for flotation of apatite, dolomite and quartz. **International Journal of Mineral Processing**, Netherlands, v. 134, p. 74-81, 2015.

ZHOU, F.; WANG, L.; XU, Z.; RUAN, Y.; CHI, R. A study on novel reactive oily bubble technology enhanced collophane flotation. **International Journal of Mineral Processing,** Netherlands, v. 169, p. 85-90, 2017.